

**Sauerstoffkonzentrations-
und Temperaturmessung
in Kohlenwasserstoffflammen
mittels Ramanstreuung**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades Doktor-Ingenieur
der Abteilung für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von

JÜRGEN HAUMANN

Oberhausen

Bochum ~~1984~~

1985



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546407_0055

**Sauerstoffkonzentrations-
und Temperaturmessung
in Kohlenwasserstoffflammen
mittels Ramanstreuung**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades Doktor-Ingenieur
der Abteilung für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von

JÜRGEN HAUMANN

Oberhausen

Bochum 1984

Dissertation eingereicht am: 12.12.1984
Tag der mündlichen Prüfung: 22.01.1985
Referent: Prof. Dr.-Ing. M. Fiebig
Koreferent: Prof. Dr.-Ing. H. Kremer

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Thermo- und Fluidodynamik der Ruhr-Universität Bochum.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. M. Fiebig für die wohlwollende Betreuung und stete Förderung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Kremer danke ich sehr für das große Interesse, das er dieser Arbeit mit der Übernahme des Koreferats entgegenbrachte.

Bei Herrn Dr.-Ing. A. Leipertz möchte ich mich herzlich für seine Unterstützung und die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen bedanken.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch Herrn Dr. Stricker, DFVLR-Stuttgart, für seine Anregungen bei der Auswahl der Thermoelementsonde und den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Energieanlagentechnik, insbesondere Herrn Dr.-Ing. Scholand, für die Bereitstellung der Absaugsonde.

An dieser Stelle spreche ich auch allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts meinen Dank aus, die durch Rat und Tat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. So danke ich besonders den Herren K. Gottschlich, W.D. Manns und G. Vohwinkel, die mich bei der Bewältigung der technischen Probleme ideenreich und engagiert unterstützt haben.

Für Carmen, Kai
und Alexander

Verzeichnis der häufig benutzten Symbole

Lateinische Buchstaben:

a	Konstante für Regressionsanalyse, Faktor für betrachtete Polarisation der einfallenden und gestreuten Strahlung
$A_{\Delta J, J}$	Koeffizient abhängig von ΔJ und J (Kap.II.)
b	Konstante für Regressionsanalyse, Breite des Meßspaltes
$b_{\Delta J, J}$	Placzek - Teller - Koeffizient
$\dot{B}$	Volumenstrom des Brenngases
B_e	Rotationsgleichgewichtskonstante des Moleküls
c	Konstante für Regressionsanalyse, Lichtgeschwindigkeit, Konzentration
c_p	spezifische Wärmekapazität
C	Kapazität der Meßanordnung
d	Konstante für Regressionsanalyse, Durchmesser des Brennerrohres, Durchmesser der Linsen
D_e	Rotationskonstante für Einfluß der Zentrifugalkraft
e_o	Elementarladung
E	Energie
E^+	elektrische Feldstärke
E_L	eingestrahlte Laserenergie
f	Brennweite
f^*	effektive Brennweite
$F_v(J)$	Rotationstermwert
Fr	Froudezahl
g_i	statistischer Gewichtungsfaktor
$g(T), G_i(T)$	temperaturabhängige Korrekturfaktoren
$G(v)$	Vibrationstermwert
G_i	Verstärkung des Photomultipliers
$h = 2\pi\hbar$	Planck'sches Wirkungsquantum
H	Höhe der Reaktionsfront
H_e	Molekülkonstante
H_u	Verbrennungsenthalpie

I	Intensität
$I_1/I_2, I_Q$	Intensitätsverhältnis
J	Rotationsquantenzahl
k	Boltzmannkonstante
k, k_1	Konstante
K, K', K_1	Apparatekonstante, Kalibrierungskonstante
l	Länge des beobachteten Streuvolumens, Drehimpulsquantenzahl, Luftbedarf
L	Abstand Linse - Fokus
$\dot{L}$	Volumenstrom der Luft
n	Brechungsindex
n_e	Brechungsindex des äußeren Mediums
n^*	Brechungsindex des Interferenzfilters
N	Teilchendichte
$N_{v,J}$	Besetzungsdichte des Niveaus v, J
p	Druck, Partialdruck
$\vec{p}$	Polarisation des Moleküls
$\vec{P}$	Polarisation des Mediums
$P(T)$	Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der Temperatur
$\vec{p}_{nm}$	Übergangswahrscheinlichkeit
$\dot{Q}_{diss}$	Dissoziationswärme
q_i	Normalkoordinate
Q_i	Quantenausbeute der Photomultiplierkathode
Q_J	Rotationszustandssumme
Q_v	Vibrationszustandssumme
$Q_{v,J}$	Zustandssumme des Moleküls
r	Radius der Linse
R_L	Lastwiderstand der Registrierelektronik
Re	Reynoldszahl
t	Zeit
T	Temperatur
$T(v, J)$	molekularer Termwert
T_{th}	theoretische Verbrennungstemperatur
Tr	Transmission
u	Strömungsgeschwindigkeit
U	Spannung

III

U_i	registrierte Spannung des Ramansignals
U_o	Amplitude des Spannungssignals
v	Vibrationsquantenzahl
V	Untersuchungsvolumen
$\dot{V}$	Volumenstrom des Abgases
x	x - Koordinate
x_e	Anharmonizitätskonstante
y_e	Anharmonizitätskonstante
z	z - Koordinate
z_e	Anharmonizitätskonstante

Griechische Buchstaben und Sonderzeichen

α	Verkippungswinkel der Interferenzfilter, Polarisierbarkeit
α_e	Molekülkonstante
β	Winkel zwischen Stromlinien und Flammenfront
β_e	Molekülkonstante
γ	Molekülkonstante für die Anisotropie der Polarisierbarkeit
γ_e	Molekülkonstante
δ_e	Molekülkonstante
Δ	Differenz
θ	Polarisationswinkel relativ zur Normalen der Streuebene
κ	Dissoziationsgleichgewichtskonstante
λ	Wellenlänge, Luftzahl
λ_{po}	Peakwellenlänge bei Kippwinkel 0°
λ_{pa}	Peakwellenlänge bei Kippwinkel α
$\lambda_{1/2} = 2 \Delta\lambda_{1/2}$	Halbwertsbreite (FWHM)
Λ	Flammengeschwindigkeit
ν	Frequenz
$\bar{\nu}$	Wellenzahl
ρ	Depolarisationsgrad des Streulichts
$d\sigma/d\Omega$	differentieller Streuquerschnitt
τ	Zeitkonstante der Meßanordnung, Zeitverzögerung
χ	Suszeptibilität
ψ_n, ψ_m	Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustands
ω	Frequenz (Winkelgeschwindigkeit)
ω_e	Molekülkonstante

Ω	Raumwinkel
∇	Nablaoperator
$\langle \rangle$	Mittelwert

Indices

c	Zentralwellenlänge
cont	Kontinuumstrahlung
eff	effektive Größe
F	Falschlicht, Filter
g	Gesamtintensität
i	Registrierzweig i, Gaskomponente i
IF	Interferenzfilter
kin	kinetisch
L	Laserleistung
min	stöchiometrisches Verhältnis
M	Gaskomponente M
norm	normiertes Signal
o	eingestrahlte Größe, Nullpunktslage, Referenzzustand
p	Peaklage
Pol	Polarisationsfilter
reg	registriertes Signal
rot	Rotation
R	Ramangröße
Ray	Rayleighgröße
RG	Rotfilter
s	Schwarzkörperstrahlung
H ₂ O	Wasser
O ₂	Sauerstoff
	Polarisationskomponente parallel zur Streuebene
⊥	Polarisationskomponente senkrecht zur Streuebene
'	Anfangszustand bzw. -quantenzahl
"	Endzustand bzw. -quantenzahl
-	Mittelwert
~	RMS - Wert

<u>INHALTSVERZEICHNIS</u>	Seite
<u>I. EINLEITUNG</u>	1
I.1. Stand der Forschung	3
I.2. Zielsetzung	10
<u>II. THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER MESTECHNIK</u>	11
II.1. Physikalische Grundlagen der linearen Ramanstreuung	11
II.1.1. Der Ramaneffekt	11
II.1.2. Molekulare Termwerte und erlaubte Ramanübergänge	13
II.1.3. Linienintensitäten und Faltungsgleichungen	16
II.2. Theorie der Temperaturbestimmung	23
II.3. Theorie der Konzentrationsbestimmung	29
<u>III. THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN</u>	33
III.1. Temperaturunabhängige Konzentrationsbestimmung	34
III.1.1. Einfluß des Transmissionsprofils	36
III.1.2. Optimierung der Filter für die Konzentrationsmessung	39
III.1.3. Voruntersuchungen	41
III.2. Simultane Bestimmung von Rotations- und Vibrationstemperatur	44
III.2.1. Nichtgleichgewichte	44
III.2.2. Temperaturbestimmung aus dem Stokes-Vibrations-Q-Zweig	47
III.2.3. Schnellauswertverfahren	51
<u>IV. EXPERIMENTELLER AUFBAU</u>	53
IV.1. Optischer Aufbau	53
IV.2. Elektronischer Aufbau	57
IV.3. Brenner	59
IV.3.1. Mechanischer Aufbau des Brenners und der Gasmischanlage	61
IV.3.2. Auswahl der Flammenbedingungen	63

<u>V. MESSUNGEN</u>	68
V.1. Eichung der Registrieroptik	68
V.2. Konzentrations- und Temperaturbestimmung mit der gepulsten Ramanstreuung	75
V.3. Vergleichende Meßverfahren	84
V.3.1. Mechanische Sonden	84
V.3.1.1. Konzentrationsmessung mit der Absaugsonde	85
V.3.2.1. Temperaturmessung mit der Thermoelementsonde	86
V.3.2. Dauerstrich-Ramanstreuung	88
V.3.3. Temperaturbestimmung mit der Rayleighstreuung	92
V.4. Ergebnisse der Vergleichsmessungen	98
 <u>VI. DISKUSSION DER MEßERGEBNISSE</u>	 102
VI.1. Lokale und räumliche Auflösung	102
VI.2. Theoretische Nachweisgrenze	105
VI.3. Fehlerdiskussion	108
VI.3.1. Abschätzung der statistischen Fehler	108
VI.3.2. Systematische Fehler	113
VI.3.2.1. Einfluß der Filtercharakteristiken	116
VI.3.2.2. Fehler durch die zeitliche Mittelung der Intensitäten	117
VI.3.2.3. Quereinflüsse von Ramanspektren anderer Moleküle	118
VI.3.2.4. Nichtgleichgewichte	120
VI.4. Einfluß des stöchiometrischen Verhältnisses und Sensitivität der Sonde	123
 <u>VII. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</u>	 127
 <u>IIX. LITERATURVERZEICHNIS</u>	 131
 <u>IX. ANHANG</u>	 142

I. EINLEITUNG

Zur Untersuchung der komplexen und vielschichtigen Probleme in Verbrennungsvorgängen ist die Kenntnis der wichtigsten Parameter Temperatur, Geschwindigkeit, Teilchendichte und Konzentration der reagierenden Komponenten notwendig. Die experimentelle Bestimmung dieser Größen macht in der Verbrennungsforschung den Einsatz von geeigneten und zuverlässigen Meßmethoden erforderlich.

Die durch solche Meßtechniken erzielten Daten werden u.a. dazu benötigt, theoretische Modelle zur Simulation von Verbrennungsprozessen, deren Aufstellung sich wegen der komplizierten Wechselwirkung von Strömungsverhältnissen und Reaktionskinetik als äußerst schwierig gestaltet, zu überprüfen und weiterzuentwickeln.

Die experimentellen Untersuchungen, die mit diesen Meßtechniken ausgeführt werden, und das detaillierte theoretische Verständnis der chemischen und physikalischen Vorgänge, das aus den erwähnten theoretischen Modellen gewonnen wird, sollen nicht zuletzt auch zu systematischen Verbesserungen in technischen Anwendungen und industriellen Prozessen beitragen (z.B. seien hier die aktuellen Bereiche Energieeinsparung und Rationalisierung in Feuerungsanlagen sowie deren Schadstoffemissionsverhalten erwähnt).

Eine besondere Rolle bei den Flammenuntersuchungen kommt dabei dem Sauerstoffmolekül zu, daß ja direkt am Reaktionsgeschehen im Verbrennungsablauf beteiligt ist. An einer Methode zur Messung der O_2 -Konzentration und Temperatur in Flammen besteht somit ein großes Interesse.

Die wesentlichen Anforderungen an eine Meßtechnik zur Bestimmung von O_2 -Konzentration und Temperatur sind folgende:

- Die chemischen und physikalischen Vorgänge im Strömungs- und Reaktionsfeld dürfen durch die Messung nicht gestört werden.
- Eine hohe räumliche und nach Möglichkeit zeitliche Auflösung ist notwendig, um die großen Gradienten in der Konzentration und Temperatur ausmessen zu können.
- Die Methode muß molekülspezifisch sein und darf nicht durch die anderen an den komplexen Reaktionsabläufen beteiligten Komponenten gestört werden.

- Der Einsatzbereich der Meßmethode darf durch die extremen Umgebungsbedingungen in den Flammen (hohe Temperatur, aggressives Medium) nicht eingeschränkt werden.
- Die Methode muß zuverlässig sein, und ihre prinzipielle Einsatzfähigkeit darf durch systematische Fehler nicht in Frage gestellt werden.
- Die Meßsignale müssen möglichst einfach zu interpretieren sein.

Die Verwendung der häufig benutzten materiellen Sonden zur Messung der wichtigsten Parameter in Flammen ist aber unbefriedigend, da diese Meßtechniken die genannten Kriterien größtenteils nicht erfüllen können (s. Kap.I.1), so daß weiterhin ein starkes Interesse an einer berührungslosen und störungsfreien Methode zur Messung von O_2 -Konzentration und Temperatur sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der technischen Anwendung besteht.

I.1. Stand der Forschung

Zur Messung der wichtigsten Parameter in Verbrennungsprozessen, wie z.B. der Geschwindigkeit, der Temperatur und der Konzentrationen, dienten in der Vergangenheit hauptsächlich mechanische Sonden, so Hitzdrähte bzw. gekühlte Pitotsonden zur Geschwindigkeitsmessung, Thermoelemente zur Temperaturmessung und Absaugsonden zur Dichte- und Konzentrationsbestimmung der stabilen Reaktionspartner. Durch die bloße Anwesenheit von materiellen Sonden treten jedoch solche Störungen im Strömungs- und Reaktionsfeld der Verbrennung auf, daß die gemessenen Größen für das ursprüngliche Meßobjekt häufig irrelevant sind. Eine solche Störung des Reaktionsfeldes einer Flamme ist in Abb.1 illustriert. Die grundsätzliche Verfälschung der Meßwerte durch das Einführen einer mechanischen Sonde wurde u.a. von Johnston und Green /1/ experimentell genau untersucht.

Zusätzlich zu den Störungen durch die Anwesenheit der Sonde müssen wegen auftretender systematischer Fehler (z.B. Strahlungskühlung bei Thermoelementen und Nachreaktionen in Absaugsonden) Korrekturen angewandt werden, die je nach Meßbedingungen ungenau und sehr schwer zu erfassen sind.

Optische Meßmethoden sind demgegenüber prinzipiell störungsfrei. Jedoch bieten relativ einfache Verfahren wie das Absorptions-, das Linienumkehr- und die interferometrischen Verfahren, die z.B. in /2-5/ beschrieben und angewendet werden, keine lokale Auflösung, da sie über den optischen Weg integrieren. Sie sind daher auf spezielle Geometrien der Meßobjekte beschränkt.

Laserinduzierte Streulichtverfahren arbeiten ebenfalls berührungslos und störungsfrei und besitzen meistens eine hohe lokale und zeitliche Auflösung. Diese Vorteile haben die integrierenden Methoden in der Verbrennungsforschung in eine Nebenrolle gedrängt. Streulichttechniken finden auch bei technischen Anwendungen immer weitere Verbreitung. Zur Temperatur- und Konzentrationsbestimmung dienen hauptsächlich die laserinduzierte Fluoreszenz, die Rayleighstreuung und die linearen und nichtlinearen Ramanstreuungsprozesse, während die Mie-(Partikel-)streuung nur zur Geschwindigkeits- und Dichtemessung sowie zur Sichtbarmachung von Turbulenzstrukturen

angewendet werden kann.



Abb.1:

a) Durch die Einführung einer Absaugsonde hervorgerufene Deformation der Reaktionsfront einer laminaren Methan/Luft - Flamme.

b) Fokussierter Laserstrahl einer optischen Sonde zur störungsfreien und berührungslosen Temperatur- und Konzentrationsmessung und die ungestörte Flammenfront der gleichen Methanflamme wie unter a).

Die Molekülfluoreszenz und die Rayleighstreuung besitzen wegen ihrer großen Streuquerschnitte (10^{-19} – 10^{-24} bzw. 10^{-27} cm²/sr) zwar die größten Streuintensitäten, jedoch ist die Rayleighstreuung auf Spezialfälle,

wie u.a. die Temperaturmessung in sauberen Flammen beschränkt. Die Fluoreszenzverfahren, die zwar molekülselektiv sind und prinzipiell die Konzentrations- und Temperaturmessung ermöglichen, sind bisher leider nur bei wenigen Molekülen und Radikalen (z.B. OH,NO) anwendbar. Für den Reaktionsablauf so wichtige Moleküle wie das O_2 können mit den heutigen Anregungslichtquellen noch nicht untersucht werden, da die Anregungswellenlängen dieser Moleküle für die existierenden Laser zu klein sind. Diese Streulichtmethoden sind in der Literatur /6-9/ gut dokumentiert und werden an dieser Stelle nicht weiter behandelt, da sie aus den erwähnten Gründen für die hier behandelten Untersuchungen an O_2 nicht einsetzbar sind.

Die Ramanstreuprozesse liefern den größten Informationsgehalt, da sie für die an den Reaktionen beteiligten Moleküle die gleichzeitige Temperatur- und Konzentrationsbestimmung zulassen. Sie sind deshalb als Meßmethoden zur Sauerstoffkonzentrations- und Temperaturbestimmung in Flammen in hohem Maße geeignet. Aufgrund der spezifischen Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren ist es nicht ohne weiteres möglich, sich zugunsten der linearen oder einer der nichtlinearen Ramanstreuprozesse zu entscheiden. So besitzt die kohärente Anti-Stokes-Ramanstreuung (CARS) mit $10^{-21}-10^{-25} \text{ cm}^2/\text{sr}$ sehr viel größere Streuquerschnitte als die lineare Ramanstreuung ($\text{ca. } 10^{-31} \text{ cm}^2/\text{sr}$) und tritt zudem als enggebündelter Strahl in einem kleinen Raumwinkel ($10^{-4}-10^{-3} \text{ sr}$) auf. Dadurch ist der Einsatz und die Erfassung des Streusignals in stark partikelbeladenen Flammen (Ruß) mit hohem Untergrund, wie z.B. bei technischen Flammen, durch das bessere Signal/Rauschverhältnis problemloser als mit der intensitätsschwachen spontanen Ramanstreuung. Andererseits ist die Meß- und Nachweisempfindlichkeit bei CARS wegen des nichtresonanten Untergrundes der an der Streuung nicht direkt beteiligten Moleküle in der Flamme geringer als bei der spontanen Ramanstreuung. Dies wirkt sich besonders bei kleinen O_2 -Konzentrationen in Flammen mit geringem überstöchiometrischem Verhältnis nachteilig aus. Die komplexe Theorie der nichtlinearen Streuprozesse bedingt auch eine aufwendige und langwierige Auswertung. Der Meßaufbau ist naturgemäß wegen der verschiedenen Anregungswellenlängen und der Phasenanpassung bei CARS im Gegensatz zur linearen oder spontanen Ramanstreuung (LRS) sehr kompliziert, dadurch schwieriger zu justieren, relativ störanfällig und

benötigt hohe Investitionskosten. Die lineare Ramanstreuung erlaubt hingegen generell mehrdimensionale Messungen, z.B. von Strömungsstrukturen, und die simultane Untersuchung an mehreren Molekülen. Aus dieser kurzen Diskussion wird ersichtlich, daß man neuerdings wieder bestrebt ist, zunächst die spontane Ramanstreuung einzusetzen, soweit dies die Untersuchungsbedingungen (Partikelbeladung in der Verbrennungszone) zulassen. Verstärkt werden diese Bestrebungen auch durch neue hoffnungsvolle Ansatzmöglichkeiten, den störenden Untergrund in den Flammen zu vermindern bzw. zu unterdrücken. Auf sie soll an anderer Stelle weiter eingegangen werden.

Aufgrund der oben beschriebenen Vor- und Nachteile der einzelnen Meßverfahren erscheint es sinnvoll, sich in dieser Arbeit auf die lineare Ramanstreuung zu beschränken.

Bezüglich der nichtlinearen Ramanstreuung /10-14/ und der breitgestreuten Anwendung der spontanen Ramanstreuung (z.B. Lidar /15,16/, chemotechnische Anwendungen, Anwendungen in Gasströmungen ohne chemische Reaktionen und im Plasma) sei auf die vielen Original- und Übersichtsarbeiten in der Literatur /17-20/ verwiesen. Auch was den Einsatz der LRS bei der Untersuchung von Labor- und Modellflammen und in technischen Anwendungen betrifft, soll an dieser Stelle nur auf die Arbeiten eingegangen werden, die für die Untersuchungen zur Sauerstoffkonzentrations- und Temperaturbestimmung relevant sind.(s. auch /21-28/).

Eine relativ simple und genaue Methode, Konzentrationen und Temperaturen am Sauerstoffmolekül in einfachen, sauberen Laborflammen zu bestimmen, sind die Messungen von Ramanspektren mit Dauerstrichlasern. Sie wurden bisher von Lapp /29,30/, Setchell /31/, Drake /32/, Thomsen /33/ und Mitchell /34/ ausgeführt. Als Anregungslichtquelle wurde ausnahmslos ein leistungsstarker cw- Ar^+ -Laser benutzt. In den meisten Fällen wurden durch ein Konturfit-Verfahren im Bereich des Vibrationszweiges synthetische und gemessene Ramanspektren miteinander verglichen und daraus die Temperaturen und Konzentrationen bestimmt. Das gemessene Spektrum wurde im Scanbetrieb mit einem Photomultiplier und Monochromator registriert. Setchell /31/ benutzte Teilflächen aus den Hotbands zur Temperaturbestimmung, während Drake /32/ auch in der Lage war, sowohl Vibrations- als auch Rotationstemperaturen (s.u.) aus den Rotations- und Vibrationsbanden zu

bestimmen. Viele Vergleichsmessungen, z.B. verglich Mitchell /34/ seine Meßergebnisse mit Thermoelementmessungen, zeigen ebenfalls, daß es sich bei den Dauerstrichmessungen um eine zuverlässige und ausgereifte Meßmethode handelt. Sie ist jedoch durch die sehr kleinen Streuintensitäten in ihrer Einsatzfähigkeit sehr stark eingeschränkt und kann nur bei sauberen Laborflammen mit geringem Eigenleuchten angewendet werden.

Wegen der schwachen Streusignale ist eine zeitliche Mittelung der Signale erforderlich, und andere statistische Größen sowie Informationen über das Zeitverhalten können hiermit kaum ermittelt werden. Außerdem verursachen Fluktuationen in turbulenten Flammen systematische Fehler bei den zeitlichen Mittelwerten, die in /35,36/ diskutiert werden.

Um die Möglichkeiten dieser Meßtechnik zu erweitern, wurden verschiedene Methoden zur Verbesserung des Signal-/Rauschverhältnisses, so z.B. die Intracavitymessung, die Benutzung einer Multipaß-Zelle zur Verstärkung des Laserstrahls (typisch ca. 15-fach) /37-39/ und Strahlchopping mit Lock-in Photonenzählsystemen, vorgeschlagen und angewendet. Die gleichzeitige Registrierung von ganzen Teilen des Spektrums durch einen optischen Vielkanalanalysator (OMA) erlaubt auch eine Zeitauflösung von 10 Hz /40/. Eine Anwendung auf stark verschmutzte und technische Flammen ist mit der Dauerstrichmeßmethode jedoch nicht zu erwarten, auch wenn sie im Rahmen ihrer begrenzten Einsatzmöglichkeiten die wohl genaueste Temperaturmeßmethode ist und fast konventionell eingesetzt werden kann.

Diese Beschränkungen auf spezielle Untersuchungsobjekte lassen sich am einfachsten durch Hochleistungspulslaser überwinden, die mit Spitzenleistungen von 10^5 - $2 \cdot 10^8$ W gegenüber einigen Watt bei Dauerstrichlasern in Verbindung mit einer hohen Zeitauflösung sehr viel bessere Signal-/Rauschverhältnisse erzielen.

Mit solchen gepulsten Messungen sind schon zahlreiche Untersuchungen an N_2 , CO_2 und anderen Molekülen durchgeführt worden, und die Tendenz geht in letzter Zeit dahin, komplexe Aufbauten zu verwenden, mit denen man über Interferenzfilter /41/ oder Polychromatoren /42,43/ die Temperatur und Konzentration von verschiedenen Molekülen bestimmen und simultan über ein kombiniertes LDA-System die Geschwindigkeit messen kann. Als Hochleistungspulslaser wurden dabei z.B. von Lederman

/41,44,45/ ein Rubinlaser und von Lapp /42/ und bei Sandia /43/ Dye-Laser verwendet.

Auch verbrennungstechnische Anwendungen wurden schon für Steuerungszwecke in Dampferzeugern von Harvey /46,47/ vorgeschlagen bzw. von Smith /48/ bei der experimentellen Weiterentwicklung von Motorentypen sowie von Yaney /49/ in Turbinen erprobt.

Demgegenüber sind Untersuchungen am O_2 -Molekül mit Hochleistungspulslasern kaum bekannt. So wurden zwar ganze O_2 -Konzentrationsprofile in Flammen von Bechtel /50/, Lapp /51/ und der Arbeitsgruppe bei Sandia /43/ aufgenommen und z.T. mit der Theorie verglichen, jedoch wurde die dazu notwendige Temperaturbestimmung an anderen Molekülen (N_2) vorgenommen.

Glatt /52/ und Black & Chang /53/ haben zwar Temperaturen am O_2 mit einem Kupferdampf- und einem freilaufendem Rubinlaser gemessen. In /53/ wurde aber der Anti-Stokes-Vibrationszweig über 1 ms integriert, von einem OMA-System registriert und über eine Bandflächenmethode ausgewertet. Wegen dieser zeitlichen Mittelung können diese Messungen jedoch nicht als zeitlich hochaufgelöst (μs) bezeichnet werden.

Die einzige bekannte Arbeit über zeitlich hochaufgelöste Temperaturmessungen am O_2 -Molekül liegt von Stursberg /54/ vor. Er verwendete einen Q-Switch-Rubinlaser mit einer Pulslänge von 20 ns. Die Streuintensitäten des Stokes'schen und Antistokes'schen Vibrations-Q-Zweiges von O_2 , N_2 und CO_2 wurden von Interferenzfiltern selektiert und über Photomultiplier registriert. Eine einfache Auswertemethode aus dem Verhältnis der Stokes/Antistokes-Signale lieferte die Temperatur- und Konzentrationswerte. Dabei traten in der Reaktionszone der untersuchten Kohlenwasserstoff/Luft-Flamme erstaunliche Diskrepanzen in den Temperaturwerten auf. Die Werte von den O_2 - und N_2 -Molekülen lagen sehr viel niedriger als bei den CO_2 - und Thermoelementmessungen. Diese Ergebnisse stellen prinzipiell die gesamte Meßmethode für Sauerstoff in Frage. Als Ursache der Störungen, die hauptsächlich im Anti-Stokes-Zweig auftraten, wurden von Stursberg metastabile Niveaus der O_2 - und N_2 -Moleküle in Betracht gezogen, die zu einer Fehlbesetzung in höheren Vibrationsniveaus führen können. Ein Unterschied in den Temperaturwerten, die an verschiedenen Molekülen gemessen wurden, hat auch Lederman /55/ beobachtet, der diese Diskrepanzen jedoch auf die speziellen Meßbedingungen des

Untersuchungsobjektes zurückführt. Lapp /56/ hingegen erklärt diese Diskrepanzen durch mögliche Meßungenauigkeiten.

Die möglichen Interferenzen zwischen den O_2 - und CO_2 -Spektren, wie sie bei Thomsen /33/ und Setchell /57/ dargestellt sind, führen u.U. auch zu Meßfehlern. Im Gegensatz zu den beobachteten Diskrepanzen verursachen diese Interferenzen aber zu hohe Temperaturwerte.

Die Störungen durch metastabile Niveaus müssen sich auch bei den entsprechenden CARS-Messungen am O_2 -Molekül bemerkbar machen. Die wenigen Untersuchungen, die von Eckbreth /58/ und Teets /59/ ausgeführt wurden, zeigen jedoch keine entsprechenden Effekte.

Die durch mögliche metastabile Niveaus verursachten Fehlbesetzungen der Vibrationsniveaus führen zu Nichtgleichgewichten in den Boltzmannverteilungen der Besetzungsdichten und damit zu unterschiedlichen Translations-, Rotations- und Vibrationstemperaturen.

Entsprechende Nichtgleichgewichte sind mit der Ramanspektroskopie schon häufiger nach chemischen Reaktionen /60/, in Überschallströmungen /61,62/, Molekularstrahlen /63/ und Gasentladungen /64-68/ beobachtet worden.

Abschließend kann man nur feststellen, daß die prinzipielle Möglichkeit der Temperaturbestimmung am O_2 -Molekül und damit z.T. auch der O_2 -Konzentrationsbestimmung nicht eindeutig gesichert ist.

I.2. Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen in Flammen lokal und zeitlich hochaufgelöste Temperatur- und Konzentrationsmessungen am Sauerstoff durchgeführt werden, um die Möglichkeiten der laserinduzierten, linearen Ramanstreuung als Meßmethode zu untersuchen. Die Meßtechnik sollte möglichst einfach gehalten werden, um ihre standardmäßige Verwendung zu ermöglichen und auch einen späteren Einsatz in verschmutzten, technischen Flammen zu erleichtern. Dies bedeutet für die Konzentrationsmessung am O_2 , daß diese im Idealfall unabhängig von einer Temperaturbestimmung durchgeführt werden kann. Bei den bisherigen Meßmethoden ist eine genaue Kenntnis der Temperatur unbedingt erforderlich.

Der Stand der Forschung macht es dabei zwingend notwendig zu überprüfen, inwieweit die Diskrepanzen, die Stursberg in der Reaktionszone beobachtet hat, verifiziert und evtl. auf metastabile Vibrationsniveaus zurückgeführt werden können.

Ziel dieser Arbeit ist daher auch, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem man solche Nichtgleichgewichte feststellen und, falls sie existieren, trotzdem die Temperatur am O_2 -Molekül bestimmen kann.

Dazu wird es notwendig sein, die mit diesem Verfahren erzielten Ergebnisse durch Vergleichsmessungen mit anderen Meßmethoden zu überprüfen.

II. THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER MEßTECHNIK

II.1. Physikalische Grundlagen der linearen Ramanstreuung

In diesem Kapitel wird kurz auf jene theoretischen Grundlagen der Ramanstreuung eingegangen, die für die ausgeführten theoretischen Untersuchungen und die meßtechnische Nutzung des Ramaneffektes benötigt werden. So wird an dieser Stelle auch nur die Theorie der gasförmigen, zweiatomigen Moleküle behandelt.

Zunächst soll jedoch die Phänomenologie der Ramanstreuung beschrieben werden.

II.1.1. Der Ramaneffekt

Wird ein Laserstrahl, der als eine elektromagnetische Welle beschrieben werden kann, in ein Gas eingestrahlt, so treten die von dem Laserstrahl stammenden Photonen mit den Gasmolekülen in Wechselwirkung. Das elektrische Feld der eingestrahnten Welle $\vec{E}$ induziert u.a. in den Gasmolekülen eine Polarisierung $\vec{P}$, die ihrerseits zur Abstrahlung neuer elektromagnetischer Wellen mit der eingestrahnten oder einer dazu verschobenen Frequenz führt.

Die Ausbreitung und Streuung einer solchen Frequenzkomponente durch das Medium wird exakt durch die fouriertransformierten Maxwellgleichungen beschrieben. So gilt für die elektrische Feldstärke der Welle /69,70/

$$\text{Gl. (II.1)} \quad \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}(\omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\omega) = 4\pi \frac{\omega^2}{c^2} \vec{P}(\omega)$$

mit der Polarisierung

$$\text{Gl. (II.2)} \quad \vec{P} = \chi^{(1)}(\omega) \cdot \vec{E}(\omega) + \chi^{(2)}(\omega) \cdot \vec{E}^2(\omega) + \dots$$

Dabei ist der erste Term für die hier behandelten linearen Streueffekte verantwortlich. Die Suszeptibilität $\chi^{(1)}(\omega)$ kann durch quantenmechanische Störungsrechnungen als Tensor 2. Stufe mit 9 Komponenten hergeleitet werden.

Mit

$$\text{Gl. (II.3)} \quad \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}(\omega) - \frac{\omega^2}{c^2} (1 + 4\pi \chi^{(1)}(\omega)) \vec{E}(\omega) = 0$$

und dem Zusammenhang zwischen der Intensität der Welle und dem elektrischen Feld /71/

$$\text{Gl. (II.4)} \quad I(\omega) = \frac{c}{8\pi} |\vec{E}|^2$$

erhält man auch in 1. Näherung die beobachtete Streuintensität.

Aussagen darüber, welche Frequenzen tatsächlich in der Streustrahlung auftreten, liefert eine Energiebilanz des Systems der in Wechselwirkung getretenen Photonen und Moleküle.

Tritt während der Streuung ein Übergang zwischen den molekularen Energieniveaus ohne eine Änderung des elektronischen Zustands des Moleküls auf, so spricht man von dem spontanen Ramaneffekt.

Als Stokes'schen Übergang bezeichnet man dabei den Vorgang, bei dem durch den Streuprozess das Molekül angeregt wird, was zur Abstrahlung von Photonen mit kleinerer Frequenz führt. Wenn ein bereits vor der Streuung angeregtes Molekül Energie an das gestreute Photon abgibt, so handelt es sich um den Anti-Stokes'schen Übergang. Dieser Übergang besitzt eine größere Frequenz.

Die Energiebilanz ergibt dann als Streufrequenz ω_R /72/

$$\text{Gl. (II.5)} \quad \hbar \omega_R = \hbar \omega_{\text{Laser}} + \Delta E_{\text{Molekül}}$$

Für die in der Spektroskopie üblicherweise benutzte Wellenzahl mit der Einheit $[\text{cm}^{-1}]$ kann die Gleichung (II.5.) zu

$$\text{Gl. (II.6)} \quad \tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_{\text{Laser}} + \frac{\Delta E_{\text{Molekül}}}{h \cdot c} = \tilde{\nu}_{\text{Laser}} + \Delta T$$

$$\text{mit } E = h \cdot c \cdot T$$

umgeformt werden.

Die spektrale Lage der einzelnen Ramanlinien ist damit abhängig von der übertragenen Energiedifferenz ΔE zwischen den einzelnen beteiligten molekularen Energieniveaus mit den Termwerten T' , T'' und $\Delta T = T'' - T'$. Entscheidend ist dabei, welche Übergänge im Molekül erlaubt sind. Darauf sowie auf die Berechnung der Energie-Termwerte der Anfangs- und Endzustände der Moleküle T' und T'' wird im nächsten Kapitel noch eingegangen.

Die Gleichungen für die einzelnen Linienintensitäten werden im Kap. II.1.3. dargestellt. Aus der Stärke der jeweiligen Linien ergibt sich dann das Erscheinungsbild des Streuspektrums $I(\omega)$ und dessen charakteristische Form. Anschließend wird der daraus zu ziehende meßtechnische Nutzen mit Hinweisen auf die anwendungsbezogenen Probleme diskutiert.

II.1.2. Molekulare Termwerte und erlaubte Ramanübergänge

Die Freiheitsgrade eines linearen, zweiatomigen Moleküls lassen grundsätzlich zwei Arten von molekularen energetischen Zuständen zu, die von den Vibrationen und Rotationen des Moleküls herrühren. Die Vibrations- und Rotationsenergien lassen sich durch quantenmechanische Berechnungen bestimmen, wobei sich die Schwingungen und Rotationen eines linearen, zweiatomigen Moleküls aufgrund der Gesetzmäßigkeit seines Bindungspotentials in 1. Näherung als die eines harmonischen Oszillators und linearen, starren Rotators beschreiben läßt/73/. Dieses quantenmechanische Modell führt zu einer Quantelung der Vibrations- und Rotationszustände, $G(v)$ und $F_v(J)$, die von den Vibrations- und Rotationsquantenzahlen v und J abhängig ist. Die zu den inneren Freiheitsgeraden gehörende Gesamtenergie des Moleküls setzt sich dann aus der Summe der Vibrations- und Rotationsenergien zusammen.

$G(v)$ wird hauptsächlich durch die Oszillatorkraft und die Korrekturfaktoren für die Anharmonizitäten der Molekülschwingungen

bestimmt /74/:

$$\text{Gl. (II.7)} \quad G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^4 + \dots$$

v : Vibrationsquantenzahl

x_e, y_e, z_e : Anharmonizitätskonstanten

ω_e : Molekülkonstante

Der Rotationstermwert $F_v(J)$ ist von dem Trägheitsmoment und den Korrekturen für den Einfluß der Zentrifugalkraft und der Molekülschwingungen abhängig, wodurch eine schwache funktionelle Abhängigkeit von der Vibrationsquantenzahl v zustande kommt /74/.

$$\text{Gl. (II.8.a)} \quad F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 + \dots$$

mit der funktionalen Abhängigkeit

$$\text{Gl. (II.8.b)} \quad B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \delta_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots$$

$$\text{Gl. (II.8.c)} \quad D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots$$

$$\text{Gl. (II.8.d)} \quad H_v = H_e + \dots$$

J : Rotationsquantenzahl

B_e : Rotationsgleichgewichtskonstante

D_e : Rotationskonstante für Einfluß der Zentrifugalkraft

Die molekülspezifischen Konstanten $\omega_e, x_e, y_e, z_e, B_e, D_e, H_e, \alpha_e, \beta_e, \gamma_e, \delta_e$ können einem neueren Werk von Huber & Herzberg /74/ entnommen werden und sind für das hier untersuchte O_2 -Molekül im Anhang aufgelistet.

Die Frequenzverschiebung für jede einzelne Ramanlinie muß jeweils aus der Termwertdifferenz des Anfangszustandes mit den Quantenzahlen v', J' und des Endzustandes mit v'', J'' berechnet werden.

$$\text{Gl. (II.9)} \quad \Delta \tilde{\nu}_R = \Delta T(v', J', v'', J'') = T(v'', J'') - T(v', J')$$

$$\text{mit} \quad T(v, J) = G(v) + F_v(J)$$

Die tatsächliche spektrale Lage hängt nach Gleichung (II.6) von der Laserwellenzahl $\tilde{\nu}_0$ ab und muß noch um den Brechungsindex in Luft $n = 1,0003$ korrigiert werden /75/.

$$\text{Gl. (II.10.a)} \quad \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + 1,0003 \tilde{\nu}_R$$

bzw. als Wellenlänge

$$\text{Gl. (II.10.b)} \quad \lambda_R = \frac{1}{\frac{1}{\lambda_0} + 1,0003 \cdot \Delta T(v', J', v'', J'')}$$

Dabei sind nicht alle Übergänge zwischen den molekularen Niveaus erlaubt, sondern sie werden durch Auswahlregeln eingeschränkt, die sich aus der Quantentheorie ergeben.

Als Änderung der Vibrationsquantenzahl ist $\Delta v = 0, \pm 1$ erlaubt, mit $\Delta v = 0$ für die reinen Rotationsflügel, $\Delta v = +1$ für die Stokes'schen und $\Delta v = -1$ für die Anti-Stokes'schen Vibrationsbanden. Für die Rotationsübergänge gilt in den aufgeführten Zweigen gleichzeitig:

$$\Delta J = 0 \quad \text{Q-Zweig}$$

$$\Delta J = +2 \quad \text{S-Zweig}$$

$$\Delta J = -2 \quad \text{O-Zweig,}$$

falls die Drehimpulsquantenzahl l immer 0 ist. Dies ist in den ausgeführten Untersuchungen stets der Fall. Die entsprechenden Übergänge sind schematisch in Diagramm 2 aus /72/ dargestellt.

Da die Konstanten in Gleichung (II.7) und (II.8) molekülspezifische Größen sind, gilt dies auch für die Termwerte und somit auch für die Ramanverschiebung bzw. die spektrale Lage der Ramanlinien im Streuspektrum. Dies erlaubt eine Molekülidentifikation der Linien und führt nur selten zu Interferenzen der Spektren zwischen einzelnen Molekülen. Eine Überprüfung der Spektren ist jedoch in jedem Einzelfall erforderlich.

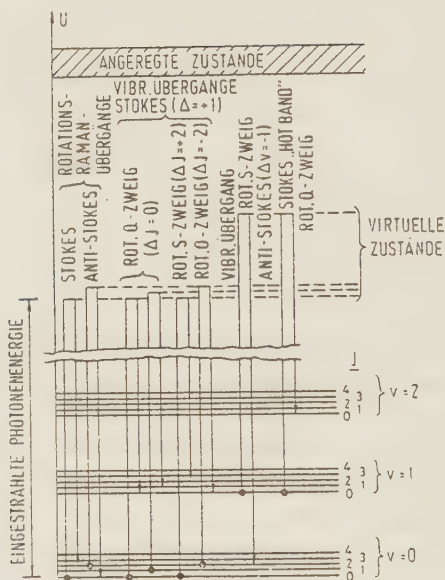


Abb.2: SCHEMATISCHES ENERGIEDIAGRAM UND ERLAUBTE RAMAN-ÜBERGÄNGE FÜR ZWEIATOMIGE MOLEKÜLE

II.1.3. Linienintensitäten und Faltungsgleichungen

Die folgenden Berechnungen für die Linienintensitäten beziehen sich auf den Stokes'schen Q-Vibrationszweig, da nur dieser in den späteren Untersuchungen benutzt wird. Analog gelten jedoch die Ausführungen auch für alle anderen Übergänge.

Anschließend an die Gleichung (II.3) in Kap. II.1.1. /76/ berechnet sich die beobachtete Intensität I einer Ramanlinie nach der genaueren quantenmechanischen Streutheorie aus /77/

$$\text{Gl. (II.11)} \quad I(\omega) = k \cdot l \cdot \Omega \cdot N_{v,J} \cdot d\sigma/d\Omega \cdot I_0$$

$d\sigma/d\Omega$: differentieller Streuquerschnitt für den beobachteten Übergang

Ω : Raumwinkel der Registrieroptik

l : Länge des beobachteten Streuvolumens

$N_{v,J}$: Besetzungsdichte des Anfangsniveaus v, J

I_0 : eingestrahlte Intensität

Damit hängt die beobachtete Linienintensität durch Ω und l auch von der entsprechenden Geometrie der experimentellen Versuchsanordnung ab. Dies trifft ebenso auf den Streuquerschnitt zu, der von dem Streuwinkel zwischen Einstrahl- und Beobachtungsrichtung sowie von Polarisationsgrad und -richtung des Laserstrahls und des Streulichts abhängig ist. Der Streuwinkel beträgt bei den meisten Versuchsaufbauten 90° , und das Laserlicht ist linear und zur Streuebene senkrecht polarisiert. Der für diese Arbeit benutzte Aufbau weist aus Gründen der Raumauflösung und Falschlichtunterdrückung ebenfalls diese Anordnung auf. In diesem Spezialfall läßt sich aus der quantenmechanischen Streutheorie der Wirkungsquerschnitt folgendermaßen herleiten:

Es gilt

$$\text{Gl. (II.12)} \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = k \cdot (\tilde{v}_0 - \Delta\tilde{v}_R)^4 \frac{[\vec{p}_{nm}]^2}{E_0}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit $\vec{p}_{nm}$ erhält man aus dem Integral der zeitunabhängigen Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustands ψ_n und ψ_m und der dielektrischen Polarisation $\vec{p}$ des Moleküls /78/

$$\text{Gl. (II.13)} \quad \vec{p}_{nm} = \int \psi_n^* \vec{p} \psi_m d\tau$$

Dabei berechnet sich die Polarisation $\vec{p}$ des am Streuprozess beteiligten Moleküls nach

$$\text{Gl. (II.14)} \quad \vec{p} = \alpha \cdot \vec{E}$$

Der Zusammenhang zwischen der mikroskopischen Größe Polarisierbarkeit α und der makroskopischen Größe Suszeptibilität χ ist folgender /79/:

$$\alpha = \frac{1}{N} \chi$$

N : Molekülteilchendichte

Die zeitabhängige Polarisierbarkeit – in anisotropen Medien ebenfalls ein Tensor 2. Stufe – hängt von der Veränderung der Ladungsgeometrie bzw. von der Kernbewegung bei den Molekylvibrationen ab und kann durch eine Reihenentwicklung nach der Normalkoordinate q_i approximiert werden /76/.

$$\text{Gl. (II.15)} \quad \alpha = \alpha(q_i) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i}\right)_0 \cdot q_i + \dots = \alpha_0 + \alpha'_0 \cdot q_i$$

Da nur die lineare Streuung betrachtet wird, sind die Variationen so klein, daß die Taylorentwicklung nach dem 1. Glied abgebrochen werden kann. α_0 ist dabei für die Rayleighstreuung und der zeitlich veränderliche Anteil α'_0 für die frequenzverschobene Ramanstreuung verantwortlich.

Die Mittelung über das Ensemble aller am Streuprozess beteiligten Moleküle und über alle möglichen Orientierungen führt dann zum Erwartungswert /76/

$$\text{Gl. (II.16.a)} \quad \langle |\alpha'|^2 \rangle = \frac{1}{45} \begin{vmatrix} 45\alpha'^2 + 4\gamma'^2 & 3\gamma'^2 & 3\gamma'^2 \\ 3\gamma'^2 & 45\alpha'^2 + 4\gamma'^2 & 3\gamma'^2 \\ 3\gamma'^2 & 3\gamma'^2 & 45\alpha'^2 + 4\gamma'^2 \end{vmatrix}$$

Dabei ist α' die Spur oder der Mittelwert des Tensors α_i :

$$\text{Gl. (II.16.b)} \quad \alpha' = \frac{1}{3}(\alpha'_1 + \alpha'_2 + \alpha'_3)$$

während γ' den Anteil der Anisotropie-Streuung beschreibt:

$$\text{Gl. (II.16.c)} \quad \gamma' = \frac{1}{2} [(\alpha'_1 - \alpha'_2)^2 + (\alpha'_2 - \alpha'_3)^2 + (\alpha'_1 - \alpha'_3)^2]$$

α'_i : zeitabhängige Polarisierbarkeitsanteile in Richtung der Molekülhauptachse

Mit dem Erwartungswert der Polarisierbarkeit folgt dann nach Placzek

/80/ für den Streuquerschnitt

$$\text{Gl. (II.17)} \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = k \cdot \frac{h(\tilde{\nu}_0 - \Delta\tilde{\nu}_R)^4}{8\pi^2 c \Delta\tilde{\nu}_R} (v + 1) \cdot (\alpha'^2 + b_{\Delta J, J} \cdot a \cdot \gamma'^2)$$

Dabei beträgt $a = 7/45$, wenn beide Polarisationskomponenten der Streuintensität beobachtet werden, und $a = 4/45$, wenn nur die senkrecht zur Streuebene polarisierte Komponente registriert werden soll. Der Faktor $b_{\Delta J, J}$ heißt Placzek-Teller-Koeffizient und ist von den Rotationsquantenzahlen des Anfangs- und Endzustands abhängig.

Die Besetzungsdichte $N_{v, J}$ für das molekulare Ausgangsniveau des beobachteten Ramanübergangs ergibt sich nach der thermodynamischen Statistik aus der Boltzmannverteilung /81/

$$\text{Gl. (II.18)} \quad \frac{N_{v, J}}{N} = g_i (2J+1) \frac{e^{-hcT(v, J)/kT}}{Q_{v, J}}$$

N : Moleküldichte
 g_i : statistischer Gewichtungsfaktor
 $Q_{v, J}$: Zustandssumme des Moleküls
 T : Temperatur
 k : Boltzmannkonstante

Zur Kenntnis der Besetzungsdichte ist also die Berechnung der Zustandssumme notwendig. Es wird hier eine von der Literatur abweichende Herleitung gewählt, die für die Untersuchung von eventuellen Nichtgleichgewichten zweckmäßiger erscheint. Dabei wird eine Unterscheidung zwischen den Temperaturen T_{vib} und T_{rot} getroffen, die jeweils den Boltzmannverteilungen über die Vibrations- und Rotationszustände zugeordnet werden können. Außerdem wird der Termwert $T(v, J)$ in einen vibrationsabhängigen und einen hauptsächlich von J abhängigen Teil - $G(v)$ und $F_v(J)$ - aufgespalten.

Dies erlaubt eine Aufteilung der Zustandssumme für die Vibrations- und Rotationszustände /54, 75, 81/:

$$\begin{aligned}
 \text{Gl. (II.19)} \quad Q_{v,J} &= \sum_{v=0}^{\infty} \sum_{J=0}^{\infty} g_i(2J+1) e^{-hcT(v,J)/kT} \\
 &\approx Q_v \cdot Q_J = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-G(v)hc/kT_{\text{vib}}} \cdot \sum_{J=0}^{\infty} g_i(2J+1) e^{-F_v(J)hc/kT_{\text{rot}}}
 \end{aligned}$$

Für die Vibrationszustandssumme ergibt sich dann mit der Näherung für den harmonischen Oszillator die geänderte Form /82/

$$\begin{aligned}
 \text{Gl. (II.20)} \quad Q_v &= e^{-G(0)hc/kT_{\text{vib}}} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-(G(v)-G(0))hc/kT_{\text{vib}}} \\
 &\approx e^{-G(0)hc/kT_{\text{vib}}} \cdot (1 - e^{-2(G(0)hc/kT_{\text{vib}})})^{-1}
 \end{aligned}$$

Für die Rotationszustandssumme gilt die übliche Herleitung /81/:

$$\begin{aligned}
 \text{Gl. (II.21.a)} \quad Q_J &= \sum_{J=0}^{\infty} g_i(2J+1) e^{-F_v(J)hc/kT_{\text{rot}}} \\
 &\approx g_i \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-hcB_e J(J+1)/kT_{\text{rot}}} dJ
 \end{aligned}$$

wobei die Näherung des starren Rotators mit dem Gültigkeitsbereich $\frac{kT_{\text{rot}}}{hcB_e} \gg 1$ gemacht wird.

$$\text{Gl. (II.21.b)} \quad Q_J = g_i \frac{kT_{\text{rot}}}{hcB_e}$$

Setzt man die berechneten Streuquerschnitte und Zustandssummen in Gleichung (II.11) ein, so erhält man die Gleichung für die Linienintensitäten /83/.

$$\begin{aligned}
 \text{Gl. (II.22)} \quad I(v,J) &= K \cdot I_0 \frac{(\tilde{\nu}_0 - \Delta\tilde{\nu}_R)^4}{\Delta\tilde{\nu}_R} g_i(2J+1)(v+1) \frac{A_{\Delta J,J}}{T_{\text{rot}}} (1 - e^{-2G(0)hc/kT_{\text{vib}}}) \\
 &\quad \times e^{-hc[(G(v)-G(0))/kT_{\text{vib}} + F_v(J)/kT_{\text{rot}}]} \cdot N_i(T)
 \end{aligned}$$

K : Kalibrierungskonstante für den Aufbau

$\tilde{\nu}_0$: Laserwellenzahl

$\Delta \tilde{\nu}_R$	: Termwertdifferenz
N_i	: Moleküldichte der Gaskomponente i (hier O_2)
I_o	: eingestrahlte Intensität
g_i	: statistischer Gewichtungsfaktor für die Kernspinentartung
T_{rot}	: Rotationstemperatur
T_{vib}	: Vibrationstemperatur
$G(v), F_v(J)$	: Termwerte nach Gl.(II.7) und (II.8a-d)
v, J	: Vibrations- und Rotationsquantenzahlen des Anfangszustands
ΔJ	: Änderung der Rotationsquantenzahl des betrachteten Überganges

Der Koeffizient $A_{\Delta J, J}$ ist durch die Abhängigkeit von $\Delta J, J$ für die jeweiligen Zweige verschieden, wobei die entsprechenden Placzek-Teller-Koeffizienten $b_{\Delta J, J}$ gelten

Q-Zweig :

$$\Delta J = 0 \quad A_{\Delta J, J} = 1 + b_{\Delta J, J} \cdot a \cdot \left(\frac{\gamma'}{\alpha'}\right)^2$$

$$b_{\Delta J, J} = \frac{J(J+1)}{(2J+1)(2J+3)}$$

Q-Zweig :

$$\Delta J = -2 \quad A_{\Delta J, J} = b_{\Delta J, J} \cdot a \cdot \left(\frac{\gamma'}{\alpha'}\right)^2$$

$$b_{\Delta J, J} = \frac{3J(J-1)}{2(2J+1)(2J-1)}$$

S-Zweig :

$$\Delta J = +2 \quad A_{\Delta J, J} = b_{\Delta J, J} \cdot a \cdot \left(\frac{\gamma'}{\alpha'}\right)^2$$

$$b_{\Delta J, J} = \frac{3(J+1)(J+2)}{2(2J+1)(2J+3)}$$

Der Faktor a ist von der betrachteten Polarisation der einfallenden und gestreuten Strahlung abhängig. Dadurch kann der Polarisationsgrad der Streustrahlung, der für die Falschlichtunterdrückung durch Polarisationsfilter von Bedeutung ist, theoretisch behandelt werden.

Nicht berücksichtigt wurde der Korrekturfaktor nach /84/ bzw. nach James und Klempnerer /85/ für die Vibrations-0- und -S-Zweige. Er

stellt in Rechnung, daß ein reales Molekül ein nichtstarrer Rotator ist. Ebenso wurde die Tripletstruktur des Sauerstoffmoleküls vernachlässigt (s. /86/), da die O- und S-Zweige im Vergleich zum Q-Zweig relativ intensitätsschwach sind.

Zu beachten ist auch, daß in Gleichung (II.22) die Moleküldichte N_i aufgrund der Gasgesetze eine starke funktionale Abhängigkeit von Druck und Temperatur besitzt.

Im allgemeinen kann eine einzelne Ramanlinie im Vibrationszweig nicht aufgelöst werden, sondern die zur Registrierung benutzte selektive bzw. dispersive Optik integriert über das Streuspektrum $I(\lambda)$, d.h. die spektralintegrierte Ramanintensität muß über das Transmissionsprofil gefaltet werden.

$$\text{Gl. (II.23.a)} \quad I_{\text{reg}} = \int_0^{+\infty} I(\lambda) \cdot \text{Tr}(\lambda) \, d\lambda$$

Um die registrierten Streuintensitäten zu erhalten, genügt es aber, wenn man die einzelnen Linienintensitäten im Ramanspektrum mit dem Transmissionsprofil faltet und dann aufsummiert.

$$\text{Gl. (II.23.b)} \quad I_{\text{reg}} = \sum_{v=0}^{\infty} \sum_{\Delta J=0, \pm 2} \sum_{J=0}^{\infty} \text{Tr}(\lambda) \cdot I[\lambda(v, \Delta J, J)]$$

II.2. Theorie der Temperaturbestimmung

Berechnet man mit einem Computer die spektrale Lage der Ramanlinie des O_2 -Moleküls nach Gleichung (II.7-10) in Kapitel II.1.2., wobei die Auswahlregeln für die erlaubten Übergänge beachtet werden müssen, und faltet man die Intensität der einzelnen Linien mit der Bandpaßfunktion der selektierenden Optik, so erhält man das Erscheinungsbild des laserinduzierten Ramanstreuungsspektrums von Sauerstoff, wie es qualitativ in Abb. 3 dargestellt ist. Die Halbwertsbreite ("FWHM", d.i. "Full width, half maximum") des Transmissionsprofils beträgt dabei 0,5 nm. Die Anregungswellenlänge von $\lambda_0 = 694,3$ nm entspricht der Wellenlänge eines Rubinlasers.

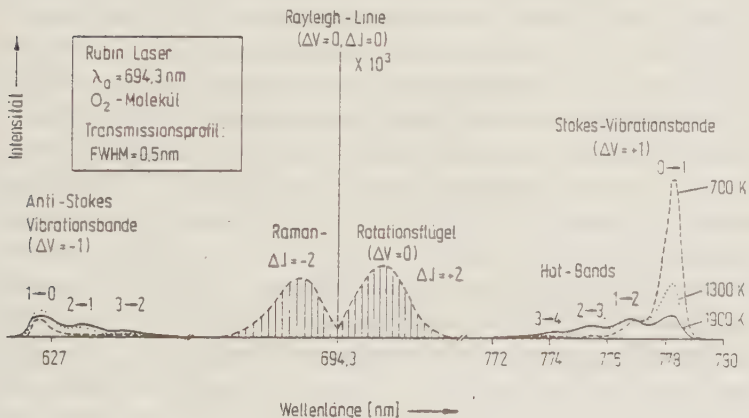


Abb.3: Erscheinungsbild des laserinduzierten Ramanstreuungsspektrums von Sauerstoff

Geprägt wird das Ramanspektrum von dem zum Blauen verschobenen Anti-Stokes- und den zum Roten verschobenen Stokes - Zweig. Dabei

unterteilen sich die Zweige in die reinen Rotationsflügel ($\Delta v=0$) in unmittelbarer Nachbarschaft der dominierenden Rayleighlinie und in die weiter entfernten Vibrationsbanden ($\Delta v=\pm 1$). Die unterschiedlichen spektralen Lagen sind durch die größeren energetischen Abstände der Vibrationsniveaus bedingt. In der Abbildung ist die Einhüllende der Rotationsflügel skizziert, die in Wirklichkeit aus einer Reihe von Einzellinien bestehen und mit einem guten Monochromator aufgelöst werden können.

Die einzelnen Vibrationsübergänge im Q-Zweig sind ebenfalls in zahlreiche, dicht beieinanderliegende Linien aufgespalten, obwohl mit $\Delta J=0$ keine Rotationsübergänge im Q-Zweig stattfinden. Dies rührt von der v -Abhängigkeit der Rotationsterme her.

Diese Feinstruktur kann durch Monochromatoren wegen ihres geringen Auflösungsvermögens mit linearen Streuprozessen nicht aufgelöst werden und gibt den Hochtemperaturspektren die Molekülbandenstruktur, wie sie in Abb.3 eingezeichnet ist. Die O- und S-Zweige überlappen sich in der Schwingungsbande mit dem Q-Zweig und können wegen ihrer geringen Intensität nicht von ihm unterschieden werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Intensitätsverteilung ist in der Abbildung 3 für 3 verschiedene Temperaturen illustriert. Im folgenden soll diskutiert werden, welcher meßtechnische Nutzen bei der Temperaturbestimmung für die ingenieurmäßige Anwendung aus den dargestellten Effekten gezogen werden kann. Unter den unterschiedlichen Auswertemethoden soll dabei die für die angestrebten Aussagen in dieser Arbeit günstigste ausgewählt werden. Dabei wurde teils auf die Literatur und teils auf eigene Erfahrungen durch Computersimulationen zurückgegriffen. Weitestgehend soll auf eine mathematische Ausformulierung verzichtet werden. Die unbedingt benötigten Gleichungen sollen auf eine Form gebracht werden, die der Zielsetzung der Untersuchungen (c_{O_2} - und T-Messung in Flammen) angepaßt ist.

Aus den reinen Rotationsflügeln ist grundsätzlich die Bestimmung der Rotationstemperatur in jedem Bereich möglich. Aber die Angleichung der Linien bzw. das Auswandern der Flügel bei höheren Temperaturen beschränkt die meßtechnisch sehr gut erfaßbaren Intensitätsunterschiede auf den niedrigen Temperaturbereich von 20-500K/27/. Prinzipiell können die Temperaturen aus dem Intensitätsverhältnis zweier Linien berechnet werden, jedoch erzielt man eine höhere Genauigkeit bei der

Berücksichtigung einer größeren Anzahl von Linien. Unter diesen Voraussetzungen ist dies nach Drake et al. /87/ mit 1-4% Fehlern die genaueste Ramanmethode. Ein weiterer Vorteil sind die gegenüber den Vibrationsbanden relativ großen Intensitäten, die ihre Ursache in den größeren Streuquerschnitten haben.

Bei Verbrennungsuntersuchungen besitzen die Rotationsverfahren jedoch zwei gravierende Nachteile.

- Die Temperatursensitivität nimmt mit höheren Temperaturen ab, und die Rotationsverfahren verlieren nach Leipertz /88/ bei 700-1000 K ihre Überlegenheit gegenüber den anderen Meßtechniken. Größere Temperaturwerte findet man aber stets in den Hochtemperaturregionen von Flammen.

- In Mehrkomponentengasen ergibt sich die meßtechnisch auflösbare Intensität aus der Überlagerung der reinen Rotationsspektren der verschiedenen Moleküle. Diese Rotationsspektren sind bei fast allen Molekülen vorhanden.

Von den Intensitätsbeiträgen der verschiedenen Moleküle können nur in Einzelfällen bei einfachen Gasgemischen die Einzelkomponenten über eine Rechnersimulation separiert werden. Da in Verbrennungsprozessen immer komplizierte Gasgemische vorliegen, ist die Temperaturbestimmung über die Rotationsflügel daher praktisch nicht möglich.

Demgegenüber treten in den Schwingungsbanden Überlappungen zwischen den verschiedenen Molekülspektren nur selten auf. Dies ermöglicht die Temperaturbestimmung auf Basis der Vibrationszweige.

Die Änderung der Profilform der Q-Zweige mit steigender Temperatur wird durch die Abnahme der Intensität im Stokes'schen 1. Vibrationsübergang und durch eine Zunahme in den Hotbands sowie im Anti-Stokes'schen Zweig charakterisiert. Dadurch läßt sich die Temperatur bestimmen und die auf diesem Effekt beruhenden Vibrationsverfahren sind ab 700-800 K in der Genauigkeit den Rotationsmethoden überlegen.

Die möglichen Auswerteverfahren lassen sich grob in drei Kategorien gliedern:

- 1) Konturfitverfahren
- 2) Temperaturbestimmung aus dem Intensitätsverhältnis aus Stokes'schem und Anti-Stokes'schem Zweig

3) Temperaturbestimmung aus dem Intensitätsverhältnis aus engbegrenzten Teilen nur eines Q-Zweiges

Bei dem Konturfitverfahren werden synthetische und gemessene Ramanspektren in großen Teilen des Q-Zweiges miteinander verglichen und durch Variation der Parameter Temperatur und Konzentration angefitet. Wegen der gleichzeitigen Nutzung aller Einzelinformationen ist dieser Computerfit das genaueste Vibrationsverfahren, und die erzielte Genauigkeit ist mit dem Viellinienrotationsverfahren vergleichbar. Wegen der notwendigen Erfassung des gesamten Q-Zweiges ist ein Scanbetrieb mit Monochromatoren im Pulsbetrieb zu aufwendig und nicht praktikabel. Jedoch wurde das Verfahren bei Vergleichsmessungen mit Dauerstrichlasern mit den in Kap. I.1. erwähnten Einschränkungen eingesetzt. Der Verfasser konnte dabei die Fehler auf 3% (s. Kap.V.3.2) beschränken.

Die Verfahren 2) und 3) sind relativ ähnlich und besitzen nach Lapp eine Meßgenauigkeit von 3-9%. Die Anti-Stokes/Stokes-Methode, wie sie auch von Stursberg /54/ eingesetzt wurde, hat jedoch gegenüber dem Verfahren 3) einige Nachteile.

- Wegen des großen spektralen Abstands der beiden Zweige muß die unterschiedliche, wellenlängenabhängige Quantenausbeute der Detektorsysteme berücksichtigt und durch eine zusätzliche Eichung ermittelt werden. Innerhalb eines Q-Zweiges kann dies vernachlässigt werden.

- Die experimentelle Bestimmung der Durchlaßprofile der beiden Registrieroptiken muß einzeln vorgenommen werden. Dies ist schwieriger und ungenauer als die Auswertung aus einem Q-Zweig, bei der einzelne Transmissionsprofile gleichzeitig in einem Scan aufgenommen und deren Peaklage direkt miteinander verglichen werden kann. (s. Kap. Eichung der Interferenzfilter V.1.)

- Bei meßtechnisch schwierigen Meßobjekten mit hohem Untergrundsignal sind die verschiedenen in diesen Fällen notwendigen Korrekturverfahren wellenlängenabhängig. Dementsprechend müssen für die Anti-Stokes'schen und Stokes'schen Q-Zweige zwei Korrektursignale zusätzlich aufgenommen werden. Für den begrenzten Spektralbereich des Q-Zweiges genügt hingegen ein einziges zusätzliches Signal.

Dies ergibt eindeutige Vorteile für das Verfahren 3). Die Teile des Vibrations-Q-Zweiges können entweder durch Monochromatoren mit

feststehenden Spalten oder durch Interferenzfilter selektiert werden. Die verschiedenen Bandpaßfunktionen der beiden Registrierverfahren müssen bei den theoretischen Berechnungen berücksichtigt werden.

Vorteile ergeben sich für Interferenzfilter, da sie höhere Transmissionsmaxima und geringere Investitionskosten als Monochromatoren aufweisen. I.a. sind Interferenzfilter auch in ihrer routinemäßigen Verwendung problemloser.

Für lokal- und zeitaufgelöste Messungen mit PulsLasern fällt die Entscheidung eindeutig zugunsten der Temperaturbestimmung aus dem Intensitätsverhältnis zweier spektral begrenzter Teile des Stokes'schen Vibrations-Q-Zweiges aus. Die Registrierung sollte dabei über Interferenzfilter und Photomultiplier erfolgen.

Prinzipiell ergibt sich auf Grundlage der Gleichung (II.22) und (II.23) für zwei gemessene Intensitäten $I_{1,2}$, die von zwei beliebigen Interferenzfiltern im Q-Zweig registriert werden /89/:

$$\text{Gl. (II.24)} \quad I_i = K_i \cdot N_{O_2} \cdot G_i(T, IF) \cdot I_O$$

N_{O_2} ist dabei die Teilchendichte der O_2 -Moleküle. Die Apperaturkonstante K_i enthält die temperaturunabhängigen Eigenschaften des Versuchsaufbaus (Quantenausbeute und Verstärkung der Photomultiplier, Raumwinkel, etc.) und kann durch eine Kalibrierung bei Raumtemperatur bestimmt werden. Der temperaturabhängige Korrekturfaktor $G_i(T, IF)$ ist von dem jeweiligen Interferenzfilter bestimmt, d.h. von seiner Peakwellenlänge, seiner Halbwertsbreite und seiner Bandpaßfunktion. Er kann nach den Linienintensitäts- und Faltungsgleichungen in Kap. II.1.3. berechnet werden.

Dividiert man die Intensitäten des von zwei Interferenzfiltern gemessenen Signals, so wird das Intensitätsverhältnis unabhängig von der Teilchendichte:

$$\text{Gl. (II.25)} \quad \frac{I_1}{I_2} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{G_1(T, IF)}{G_2(T, IF)} = k \cdot g(T, IF)$$

Mit der berechneten Funktion $g(T, F)$ kann also bei bekannter Kalibrierungskonstante K aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis direkt die Temperatur bestimmt werden.

Die Lage der Peakwellenlängen und das Transmissionsprofil der Filter müssen durch theoretische Untersuchungen optimiert werden, um eine möglichst hohe Meßinformation und eine große Temperatursensitivität von $g(T, IF)$ zu erzielen.

Voraussetzung für diese Betrachtungen und für die Berechnungen des Spektrums in Abb.3 ist das thermodynamische Gleichgewicht im Meßvolumen gewesen. Abweichungen davon schlagen sich in der Profilform des Q-Zweiges nieder und bilden damit einen Ansatzpunkt für die Untersuchung von Nichtgleichgewichten. Dies wird in Kapitel III.2. näher behandelt.

II.3. Theorie der Konzentrationsbestimmung

Grundlage der Messung von Molekülkonzentrationen in Flammgasen ist Gleichung (II.22):

$$I(v, J) = K \cdot I_0 \frac{(\tilde{\nu}_O - \Delta \tilde{\nu}_R)^4}{\tilde{\nu}_R} g_M (2J+1)(v+1) \frac{A_{\Delta J, J}}{T_{\text{rot}}} (1 - e^{-2G(0)hc/kT_{\text{vib}}}) \\ \times e^{-hc[(G(v) - G(0))/kT_{\text{vib}} + F_v(J)/kT_{\text{rot}}]} \cdot N_M(T)$$

Man sieht, daß die Linienintensität direkt proportional zur Moleküldichte N_M ist. Die gewünschte Abhängigkeit von der Konzentration c_M der Gaskomponente M ergibt sich dann aus dem Zusammenhang zwischen Konzentration und Moleküldichte N_M .

$$\text{Gl. (II.26.a)} \quad c_M = \frac{N_M}{N} = \frac{p_M}{p}$$

N : Gesamtmoleküldichte

p : Gesamtdruck

p_M : Partialdruck der Komponente M

Wird der Einfluß der Temperatur auf die Moleküldichte N_M berücksichtigt, so gilt mit $c_M = \text{const.}$ und $p = \text{const.}$ /89/:

$$\text{Gl. (II.26,b)} \quad N_M(T) = N(T_O) \cdot T_O \cdot \frac{c_M}{T}$$

T_O : Referenztemperatur

Damit ist die Abhängigkeit der Linienintensität von der Konzentration gegeben

$$\text{Gl. (II.27)} \quad I(v, J) = K' I_0 \frac{(\tilde{\nu}_O - \Delta \tilde{\nu}_R)^4}{\tilde{\nu}_R} g_M (2J+1)(v+1) \frac{A_{\Delta J, J}}{T} (1 - e^{-2G(0)hc/kT_{\text{vib}}}) \\ \times e^{-hc[k[(G(v) - G(0))/T_{\text{vib}} + F_v(J)/T_{\text{rot}}]} \cdot c_M/T$$

Diese Proportionalität zu c_M läßt sich auch analog zu Gleichung (II.24) für die mit einem Interferenzfilter gemessene Intensität

herleiten /89/:

$$\text{Gl. (II.28.a)} \quad I_{Ri} = k_i g_i(T, IF) \cdot c_M I_o$$

(Definition der Terme s.Gl. II.24)

Der Zusammenhang zwischen den temperaturabhängigen Korrekturfaktoren ist also

$$\text{Gl. (II.28.b)} \quad g_i(T, IF) = \frac{G_i(T, IF)}{T}$$

Die Temperaturabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von zwei Filtern ist dabei gleich geblieben, da sich die Moleküldichte herauskürzt.

$$\text{Gl. (II.25)} \quad \frac{I_1}{I_2} = k \cdot g(T, IF)$$

Untersucht man die Eigenschaften der Aufbaukalibrierungskonstanten k etwas genauer, indem man die Eigenschaften der Photomultiplier und die Geometrie des Versuchsaufbaus einbezieht, so erhält man als Beziehung für die am Photomultiplier mit einem A/D-Wandler gemessene Amplitude des Spannungsimpulses /75/

$$\text{Gl. (II.29)} \quad U = \frac{R_L}{\tau} G_i Q_i(\lambda_i) \cdot e_o \cdot Tr_i \Omega \cdot l_o \cdot I_o \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) g_i(T, IF) \cdot c_M$$

R_L : Lastwiderstand am Photomultiplier

$\tau = RC$: Zeitkonstante der Meßanordnung bestimmt durch Kapazität C der Schaltung

G_i : Verstärkung durch angelegte Hochspannung

$Q_i(\lambda_i)$: Quantenausbeute an der Kathode des Photomultipliers

e_o : Elementarladung

Tr_i : absolute Transmission der Registrieroptik

Ω : beobachteter Raumwinkel mit

$$\Omega = 2\pi \left[1 - \frac{L}{r} \left(1 + \left(\frac{L}{r} \right)^2 \right)^{-1/2} \right]$$

r = Radius der Linsen

L = Abstand Linse-Fokus

1 : Länge des beobachteten Streuvolumens

$\hat{=}$ Breite des Eintrittsspalt der Registrieroptik

In der Praxis führt man jedoch keine Absolutmessung nach Gleichung (II.29) durch, sondern gleicht den Aufbau bei einer festen Temperatur T_0 (z.B. Umgebungstemperatur) an einem Referenzgas mit bekannter Partialdichte (z.B. Luft) c_{M0} ab.

Man erhält damit für die Aufbaukalibrierungskonstante k_i :

$$\text{Gl. (II.30)} \quad k_i = \frac{I_{Ri}}{g_i(T_0, IF) \cdot c_{M0} \cdot I_0}$$

Normiert man das gemessene Ramansignal mit der gleichzeitig registrierten Laserintensität, so erhält man die Konzentration aus

$$\text{Gl. (II.31)} \quad c_M = \frac{I_{Ri}/I_0}{k_i \cdot g_i(t, IF)}$$

wobei prinzipiell die Kenntnis der Temperatur zur Bestimmung des berechneten Korrekturfaktors g_i notwendig ist. In Abb.4 sind als Beispiele die Verläufe der Korrekturfaktoren für zwei Interferenzfilter dargestellt, die im Peak des ersten Schwingungsübergangs aus dem Grundzustand und im Peak des ersten Hotbandübergangs innerhalb des O_2 -Q-Zweiges plaziert sind und eine Halbwertsbreite von 0,5 nm besitzen.

Man erkennt, daß der Korrekturfaktor des zweiten Filters im für Flammenmessungen interessanten Temperaturbereich von 700-1900 K weniger stark von der Temperatur beeinflusst wird. Dies erhöht die Genauigkeit der Konzentrationsmessung, da sich Fehler in der Temperaturbestimmung weniger stark auswirken. Bei der Auswahl von schmalbandigen Filtern zur Konzentrationsbestimmung sollte darauf geachtet werden.

Daraus wird aber auch deutlich, daß sich die Probleme der Konzentrationsmessung erheblich vereinfachen, wenn es gelingt, das Transmissionsprofil von Interferenzfiltern und/oder Monochromatoren so zu wählen, daß die im Stokes'schen Q-Zweig spektralintegrierte Ramanintensität weitgehend temperaturunabhängig wird. Das Streusignal

wird dann direkt proportional zur Konzentration:

$$\text{Gl. (II.32)} \quad I_R = k \cdot I_0 c_M, \quad \text{da } g(T, IF) = \text{const.}$$

Dadurch werden systematische Fehler bei der Messung in turbulenten Flammen umgangen und gleichzeitig die Möglichkeit erschlossen, den RMS-Wert und das Zeitverhalten der Konzentrationsfluktuationen ähnlich dem Verfahren von Birch /90/ durch Photonenkorrelationsspektroskopie in sauberen Flammen zu bestimmen.

Außerdem braucht zur Konzentrationsbestimmung nur noch ein Interferenzfilter/Monochromator mit einem Registrierzweig verwendet zu werden, da der Zweite zur Temperaturbestimmung entfällt, bzw. ein gesondertes Temperaturmeßverfahren ist nicht mehr notwendig.

Die Berechnung einer solchen Bandpaßfunktion ist ein Ziel der theoretischen Untersuchungen, die im nächsten Kapitel beschrieben werden.

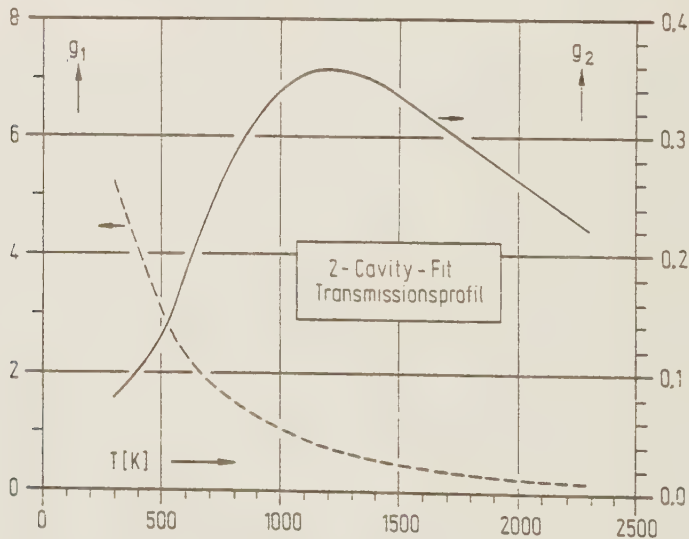


Abb.4: Temperaturabhängigkeit der Korrekturfaktoren $g_1(T)$ für zwei Interferenzfilter im Stokes'schen O_2 -Q-Zweig.

III. THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN

Zu den theoretischen Untersuchungen, die in diesem Kapitel behandelt werden, wurde eine Reihe von Programmen zur Erzeugung synthetischer Spektren erstellt. Mit ihrer Hilfe wurde der Einfluß von Nichtgleichgewichten und der Transmissionsfunktion auf die Temperatursensitivität der Ramanintensitäten für verschiedene Transmissionsprofile untersucht. Die verschiedenen Programme ähneln sich in ihrer Struktur, wurden jedoch entsprechend den jeweiligen Untersuchungszielen modifiziert. Während z.B. ein Programmtyp auf die Untersuchung der genauen Temperatursensitivität schmalbandiger Interferenzfilter spezialisiert war, wurde mit einem anderen Programm für experimentelle Dauerstrichmessungen eine Datenbank erstellt, die in Form einer Bibliothek die Ramanspektren von zweiatomigen Molekülen für Temperaturintervalle von 50 K enthält. Sie wird von einem Programm für ein Konturfit-Verfahren abgefragt. Eine genaue Beschreibung dieser Programme würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Stattdessen ist eine allgemeine Beschreibung in /91/ zu finden.

Folgende Besonderheiten charakterisieren diese Programme:

- Entsprechend Kap.II. wurden die Termwerte nach Gleichung (II.7) und (II.8) bei Berücksichtigung der Terme höherer Ordnung berechnet und zwei Temperaturen T_{vib} und T_{rot} verwendet, um Nichtgleichgewichte studieren zu können.
- Durch Berücksichtigung des Koeffizienten a wurde gleichzeitig der Polarisationsgrad der Streustrahlung untersucht, wobei alle nachfolgenden Ergebnisse entsprechend dem tatsächlich ausgewählten Versuchsaufbau für die Strahlung eines senkrecht zur Streuebene polarisierten Rubinlasers bei $\lambda_0 = 694,3 \text{ nm}$ gelten.
- Wie aus Gleichung (II.22) zu ersehen ist, wurden die Anteile der O- und S-Zweige bei der Erstellung der Spektren ebenso wie der Anteil der Isotropiestreuung im Q-Zweig berücksichtigt. Die bisherigen Berechnungen der Bandenprofile, z.B. von N_2 und H_2 /27,92/, beinhalten, von wenigen Ausnahmen /93/ abgesehen, nur alleine die Isotropiestreuung des Q-Zweiges. Bei breitbandigen Interferenzfiltern, z.B. bei einem 8,0 nm Filter mit $\lambda_p = 779,5 \text{ nm}$, ist der Einfluß des O- und S-Zweiges mit 17,5% der Intensität ganz erheblich und der Fehler in der

Temperaturvariation bei Nichtberücksichtigung dieser Zweige steigt bei Temperaturen ≥ 1500 K auf über 6% an.

- Zur Optimierung der Registrieroptik wurde die Möglichkeit geschaffen, über die Faltungsgleichung (II.23.b) 5 verschiedene theoretische Durchlaßfunktionen oder ein experimentell bestimmtes Transmissionsprofil zu simulieren.

III.1. Temperaturunabhängige Konzentrationsbestimmung

Wie in Kap.II.3. gezeigt wurde, bedeutet die technische Forderung nach einem möglichst einfachen Meßverfahren für die Sauerstoffkonzentration, daß man im Idealfall aus der Meßinformation direkt die Konzentrationswerte erhalten kann. Dies gelingt, wenn die Konzentrationsmessung weitgehend temperaturunabhängig wird und damit ein Interferenzfilter/Monochromator verwendet werden kann, für dessen Korrekturfaktor aus Gleichung (II.31) gilt:

$$g_i(T, IF) = g_i(IF) = \text{const.}$$

Eine Lösungsmöglichkeit erkennt man anhand der Darstellung 5, in der der berechnete Stokes'sche Vibrationszweig für verschiedene Temperaturen abgebildet ist.

Prinzipiell sollte sich eine temperaturunabhängige Moleküldichte- bzw. Konzentrationsmessung durch eine adäquate Einstellung der Halbwertsbreite $(FWHM)_{\lambda_{1/2}}$ und Peakwellenlänge λ_p erreichen lassen, so daß die bei steigender Temperatur anwachsenden Übergangswahrscheinlichkeiten der höheren Vibrationszustände durch die Depopularisierung des Grundzustandes ausgeglichen wird.

Systematische Untersuchungen mit der Variation der Parameter $\lambda_{1/2}$ und λ_p bei Berücksichtigung des Einflusses verschiedener Durchlaßfunktionen müssen zeigen, inwieweit die Temperaturabhängigkeit der registrierten Intensität bei einem solchen Filter vernachlässigt werden kann.

Eine ähnliche Untersuchung wurde von Smith /48/ ausgeführt, der mit einem frequenzverdoppelten Nd-YAG-Laser über die Moleküldichtemessung

von N_2 die Verdichtung in einem Verbrennungsmotor bestimmt hat. Er erhielt mit einem 1×5 nm Trapezprofil bei $\lambda_p = 607,1$ nm eine Temperaturvariation von $\pm 2\%$ im Bereich von 300–2000 K. Nach Abschluß der hier beschriebenen Untersuchungen wurde bekannt, daß M. Long in jüngster Zeit einen ähnlichen Filter benutzt, um mit einer quantitativen zweidimensionalen Aufnahmetechnik Konzentrationsprofile von zweiatomigen Molekülen zu erhalten. Er konnte so Informationen über die sogenannten "small and large scale structures" in turbulenten Flammen gewinnen /94/.

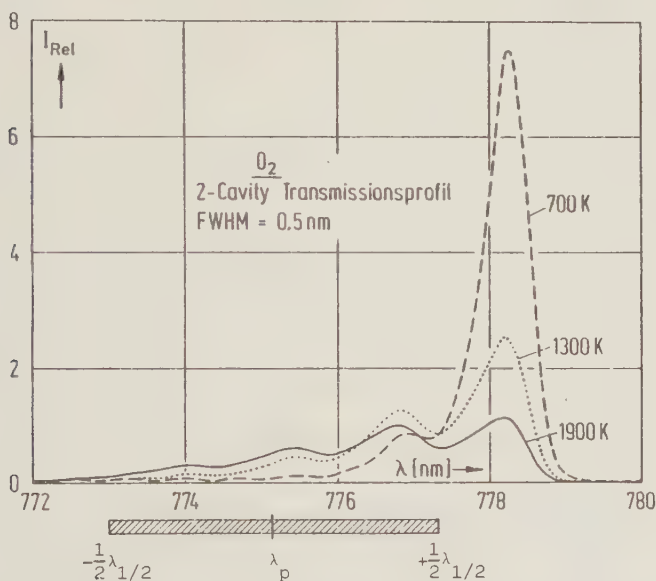


Abb.5: Systematische Darstellung des Durchlaßbereichs eines breitbandigen Interferenzfilters zur temperaturunabhängigen Konzentrationsbestimmung im Q-Zweig von Sauerstoff (gefaltet mit einem Transmissionsprofil mit FWHM = 0,5 nm)

III.1.1. Einfluß des Transmissionsprofils

Für die umfangreichen Computersimulationen wurden in der Faltungsgleichung

$$\text{Gl. (III.1)} \quad I_{\text{Reg}} = \sum_{v=1}^4 \sum_{\Delta J=\pm 2,0}^{\infty} \sum_{J=0}^N \text{Tr}(\lambda) \cdot I[\lambda(v, J, J)]$$

5 verschiedene theoretische Bandpaßfunktionen $\text{Tr}(\lambda)$ für die selektive/dispersive Optik verwendet:

1. Dreiecksprofil
2. Gaußprofil
3. Lorentzprofil
4. ln-Trapezprofil
5. 2- und 3-cavity-Fit

Die mathematische Beschreibung der Profile ist in Tab.1. zusammengestellt.

Das Dreiecksprofil ist typisch für die Durchlaßfunktionen von Monochromatoren mit identischer Breite der Ein- und Austrittsspalte. Dementsprechend ist die modifizierte Trapezfunktion mit linearem Abfall charakteristisch für Monochromatoren mit unterschiedlichen Spaltbreiten. Bei schmalen Spaltbreiten ergibt der Einfluß der Beugung eine Lorentzfunktion.

Die Profile 2-4 dienen bei verschiedenen Autoren für die Simulation von Interferenzfiltern (Gaußprofil bei Setchell /35/ und Stursberg /54/, ln-Trapezprofil bei Lapp /18/)

Berücksichtigt man den inneren Aufbau von Interferenzfiltern, die aus einzelnen "Cavities" von dielektrischen $\lambda/2$ Schichten (Cryolite, Zinksulfid) mit aufgedampften Metallreflektoren bestehen und mit Farbglas- und Blockingfiltern kombiniert sind, so gewinnt man aus den Herstellerangaben eine Fit-Funktion für 2- und 3-cavity-Filter /95/.

Bei Benutzung eines bestimmten Profils, z.B. des Gaußprofils (Abb.6), zeigt es sich, daß es bei einer bestimmten Halbwertsbreite und konstanter Moleküldichte ein Minimum für die temperaturabhängige Variation der Ramanintensität in Abhängigkeit von der Peakwellenlänge λ_p gibt. Jedoch existiert kein solches relatives Extremum der Meßgenauigkeit in Abhängigkeit von der FWHM:

Tab.III.1:

Verwendete Transmissionsprofile $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_p $		
Gauß- profil	$\text{Tr}(\Delta\lambda) = k \cdot \exp\left\{-\left(\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_{1/2}}\right)^2 \ln 2\right\}$	$0 \leq \Delta\lambda \leq \infty$
Lorentz- profil	$\text{Tr}(\Delta\lambda) = k \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_{1/2}}\right)^2}$	$0 \leq \Delta\lambda \leq \infty$
Dreiecks- profil	$\text{Tr}(\Delta\lambda) = k \cdot \left[1 - \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_{1/2}}\right)^2}\right]$	$0 \leq \Delta\lambda \leq 2\Delta\lambda_{1/2}$
ln - Trapez- profil	$\text{Tr}(\Delta\lambda) = k$ $\text{Tr}(\Delta\lambda) = k \cdot \exp\left\{-\ln 2 \left[\sqrt{\left(\frac{\Delta\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_{1/2} - \lambda_0}\right)^2}\right]\right\}$	$0 \leq \Delta\lambda \leq \lambda_0$ $\lambda_0 \leq \Delta\lambda \leq \infty$
2- und 3- cavity - Fit	$\text{Tr}(\Delta\lambda) = k \cdot \frac{1}{1 + \left \Delta\lambda / \Delta\lambda_{1/2}\right ^n}$	$0 \leq \Delta\lambda \leq \infty$ $3 \leq n \leq 10$

Je breitbandiger die Filter, um so geringer ist der Einfluß der Temperaturen. Dabei nimmt die optimale Peakwellenlänge monoton zu.

Als Untersuchungsbereich, in dem der Fehler durch Vernachlässigung der Temperatur minimiert werden soll, wurde 700 bis 1900 K - typische Flammentemperaturen - gewählt.

Abb.7. zeigt die normierten Intensitäten für 300-2300 K für die verschiedenen untersuchten Transmissionsprofile bei FWHM = 4 nm. Die Intensitäten variieren bei optimaler Peakwellenlänge um $\pm 1,5\%$ (Lorentzprofil) bzw. $\pm 2,6\%$ (3-cavity-Fit). Die Genauigkeit verbessert

sich mit $\pm 0,4\%$ (Lorentz) und $\pm 1,9\%$ (3-cavity-Fit) für ein Profil mit 8 nm FWHM, jedoch ist zu berücksichtigen, daß die Untergrundstrahlung proportional mit $\Delta\lambda_{1/2}$ wächst, und sich entsprechend das Signal/Rauschverhältnis verschlechtert.

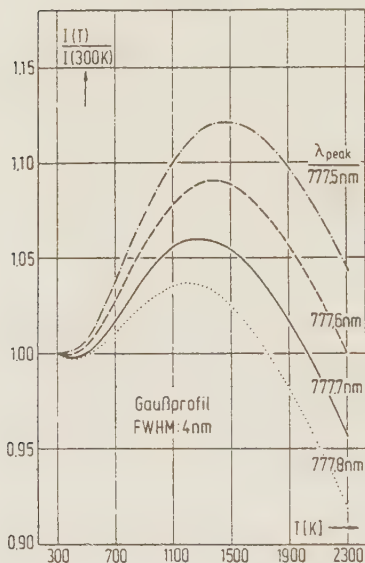


Abb.6: Relative Intensität für ein Gaußprofil mit verschiedenen Zentralwellenlängen im Bereich des O_2 -Q-Zweiges in Abhängigkeit von der Temperatur.

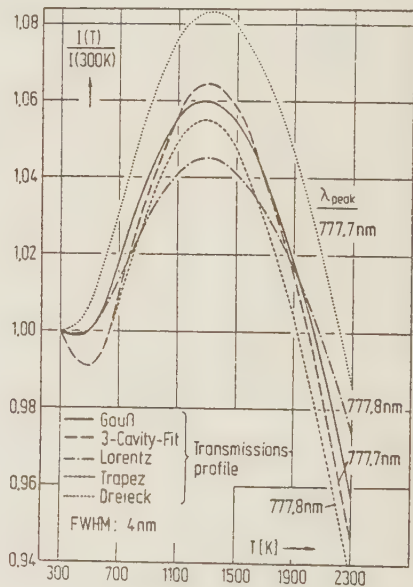


Abb.7: Relative Intensitäten für verschiedene Transmissionsprofile mit optimaler Peakwellenlänge im O_2 -Q-Zweig in Abhängigkeit von der Temperatur.

III.1.2. Optimierung der Filter für die Konzentrationsmessung

Ähnliche Einflüsse der Durchlaßfunktionen auf die Meßgenauigkeit bei Vernachlässigung der Temperatur lassen sich feststellen /82/, wenn man die Konzentration der untersuchten Gaskomponente konstant hält, indem man den Einfluß der Temperatur auf die Moleküldichte berücksichtigt. Zur Optimierung der kommerziell erhältlichen Filter wurde jedoch nur nach relativen Extrema der realistischen Cavity-Fit-Profile gesucht.

Umfangreiche Rechensimulationen zeigen, daß für die temperaturabhängige Variation bei der Konzentrationsbestimmung ein Minimum sowohl in Abhängigkeit von $\Delta\lambda_z$ als auch von λ_p existiert.

In Abb.8 ist die temperaturabhängige Variation der normierten

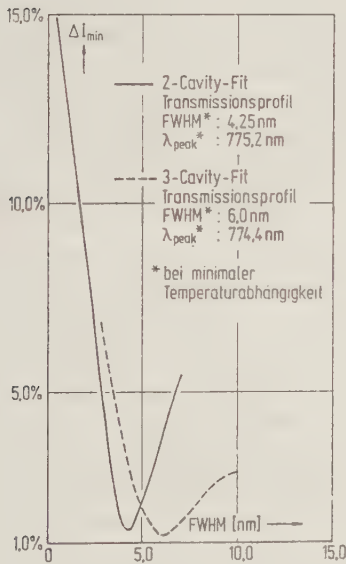


Abb.8: Fehler in der O_2 -Konzentrationsbestimmung bei Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit in Abhängigkeit von der FWHM für zwei verschiedene Interferenzfilter.

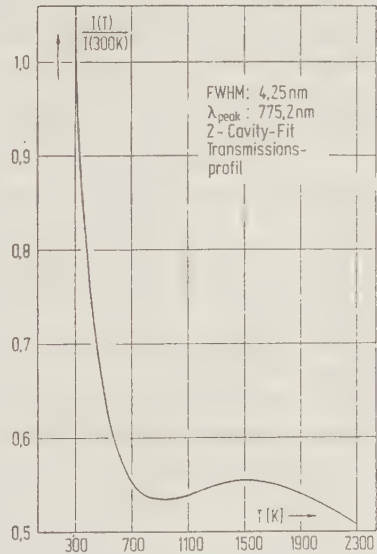


Abb.9: Temperaturabhängigkeit der normierten Ramanintensität für das spezifizierte Filter zur O_2 -Konzentrationsbestimmung.

registrierten Ramanintensität in Prozent bei der optimalen Peakwellenlänge gegen die Halbwertsbreite für einen 2-cavity- und einen 3-cavity-Filter aufgetragen.

Als optimal erweisen sich für einen 2-cavity-Filter die Parameter FWHM = 4,25 nm und $\lambda_p = 775,2$ nm bei einem Fehler in der Konzentrationsbestimmung von $\pm 1,4\%$. Mit $\pm 1,2\%$ weist ein 3-cavity-Filter bei $\lambda_p = 774,4$ nm und FWHM = 6,0 nm den geringeren Fehler auf, jedoch ist das Signal/Rauschverhältnis schlechter und die Gefahr von Interferenzen von anderen Molekülspektren größer, so daß dem schmalbandigen Filter der Vorzug gegeben wird.

Die genaue Temperaturabhängigkeit der normierten Intensität des 2-cavity-Filters ist in Abb.9. dargestellt.

In der Praxis müssen bei der Auswahl eines breitbandigen Interferenzfilters die Fertigungstoleranzen für die Halbwertsbreite von $\pm 12,5\%$ und für die Peakwellenlänge von $\Delta\lambda_p = \pm 0,1$ nm in Rechnung gestellt werden. Etwaige Ungenauigkeiten bei der Herstellung lassen sich durch Verkippen der Filter gegen die optische Achse korrigieren, wodurch eine Verschiebung der Peakwellenlänge zu kleineren Werten hin erfolgt.

Die Gesetzmäßigkeit für einen verkippten Filter läßt sich für paralleles Licht aus der Theorie der Vielfachinterferenzen herleiten /95/:

$$\text{Gl. (III.2)} \quad \lambda_{p\alpha} = \lambda_{po} \left[1 - \left(\frac{n_e}{n^*} \right)^2 \sin^2 \alpha \right]^{1/2}$$

$\lambda_{p\alpha}$: Peakwellenlänge bei Kippwinkel

λ_{po} : Peakwellenlänge beim Winkel 0

n_e : Brechungsindex des äußeren Mediums ($n_e = 1$ bei Luft)

n^* : Brechungsindex des Filters ($n^* = 1,45$ für Cryolite)

α : Verkipfungswinkel

Die Computersimulationen ergeben bei Berücksichtigung der Toleranzen als Optimalwert eine Peakwellenlänge von $\lambda_{po} = 775,65$ nm, die sich im ungünstigsten Fall durch einen maximalen Kippwinkel von $\alpha = 3,77^\circ$ nachjustieren ließe. Ein geringfügiges Absinken des Transmissionsmaximums ist dabei in Kauf zu nehmen.

III.1.3. Voruntersuchungen

Wie im vorigen Kapitel erwähnt wurde, ist in Kohlenwasserstoff/Luft-Flammen die Gefahr von Quereinflüssen von anderen Molekülspektren bei einem breitbandigen Interferenzfilter relativ groß. Während der Einfluß der instabilen Radikale sich nur schwer untersuchen läßt, sind Interferenzen von den stabilen Neben- und Zwischenprodukten im Reaktionsablauf C_2H_2 , C_2H_6 , C_6H_6 , CH_3OH , C_2H_5OH und den Stickoxiden NO , N_2O , NO_2 theoretisch nicht zu erwarten. Dies trifft auch auf das Reaktionsprodukt H_2O sowie N_2 und H_2 zu. Hingegen tritt sicherlich ein Einfluß der Brenngase Methan, Propan und Butan im O_2 -Q-Zweig auf. Da die Molekülphysik zum Zeitpunkt der Untersuchungen noch nicht so weit war, daß man von CO_2 und C_2H_4 die Hochtemperaturspektren und die Energieniveaus bei großen Quantenzahlen exakt berechnen konnte, waren für diese Moleküle experimentelle Voruntersuchungen notwendig.

Die spektrale Lage einiger Ramanlinien in der Nähe des benutzten Interferenzfilters ist im Anhang zu finden.

Bei den ersten experimentellen Untersuchungen /96/ zeigte sich eine gute Übereinstimmung der theoretischen mit den gemessenen Transmissionsprofilen und eine Nachjustierung durch Verkippen des Interferenzfilters brachte mit $\lambda_{1/2} = 4,17 \text{ nm}$ und $\lambda_p = 775,3 \text{ nm}$ zufriedenstellende Resultate. Bei Umgebungsbedingungen konnten mit diesem Filter Partialdrücke von 65 ppm O_2 nachgewiesen werden. Als Nachweisgrenze für Einzelpulse (Signal/Rausch-Verhältnis von 1) wurden unter diesen Bedingungen ca. 500 ppm Sauerstoff berechnet.

Eine experimentelle Überprüfung der Quereinflüsse verschiedener Gase auf das Sauerstoff-Ramansignal wurde streng kontrolliert bei Umgebungsbedingungen ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab.2 zusammengefaßt. Der Einfluß einiger Kohlenwasserstoffe ist dabei nicht so schwerwiegend, da diese während des Verbrennungsprozesses in überstöchiometrischen Flammen gecracked werden.

Tab.III.2: Prozentualer Einfluß der Ramanstreuung der untersuchten Gase auf das Sauerstoff-Ramansignal

Molekül	Ramansignal in % des Sauerstoffsignals
O ₂	100%
N ₂	--
CO	--
CO ₂	6%
CH ₄	70%
C ₂ H ₂	--
C ₂ H ₄	18%
C ₂ H ₆	--
C ₃ H ₈	118%
C ₄ H ₁₀	105%

Der Einfluß des Kohlendioxids mit 6% konnte jedoch bei Raumtemperatur nicht erwartet werden. Da wegen der Auswanderung der CO₂-Bande zu längeren Wellenlängen hin die Störungen mit steigender Temperatur zunehmen, sind Messungen in Kohlenwasserstoff-Flammen mit dem benutzten Filter unmöglich, und man ist auf die Anwendung in Wasserstoff-Flammen beschränkt.

Aus diesem Grunde wurde wieder auf die Benutzung von schmalbandigen Filtern übergegangen, die die Gefahr von Interferenzen erheblich mindern, dafür aber das Meßverfahren durch die zusätzlich notwendige Temperaturbestimmung komplizieren.

Als Ausweg für eine "beinahe" temperaturunabhängige Konzentrationsmessung wäre in Zukunft ein Kompromiß zwischen Temperaturvariation und Quereinfluß des CO₂ möglich, bei dem ein Filter mit mittlerer Bandbreite (1,0 - 2,5 nm) und Genauigkeit (5-10%) einen größeren spektralen Abstand zur CO₂-Bande zuließe.

Da mittlerweile neuere Moleküldaten über CO_2 aus den jüngsten Arbeiten von Schrötter & Finsterhölzl /97,98/ vorliegen, können jetzt auch genauere theoretische Abschätzungen zum Intensitätsbeitrag von CO_2 zum O_2 -Signal vorgenommen werden.

III.2. Simultane Bestimmung von Rotations- und Vibrationstemperatur

III.2.1. Nichtgleichgewichte

Die thermodynamische Zustandsgröße Temperatur läßt sich anhand der Wahrscheinlichkeitsverteilung definieren, mit der sich nach der Boltzmannstatistik die Moleküle in allen möglichen energetischen Zuständen eines Systems aufhalten können. Für die jeweilige Freiheitsgrade eines zweiatomigen Moleküls Translation, Vibration und Rotation kann man entsprechende Arten von energetischen Zuständen finden, für die jeweils eine solche Boltzmannverteilung gilt.

Für den Freiheitsgrad der Translation ist dies die kinetische Energie, die die Moleküle mit der Wahrscheinlichkeit $N_{E_{kin}}/N$ besitzen können /99/:

$$\text{Gl. (III.3)} \quad \frac{N_{E_{kin}}}{N} \sim e^{-E_{kin}/kT_{kin}}$$

N : Gesamtzahl der Moleküle

$N_{E_{kin}}$: Anzahl der Moleküle mit der kinetischen Energie $E_{kin} \rightarrow E_{kin} + dE_{kin}$

Den Faktor T_{kin} bezeichnet man dann als kinetische oder Translationstemperatur. Dies ist die Temperatur, die mit mechanischen Sonden gemessen werden kann und für die fluiddynamischen und reaktionkinetischen Aspekte in Verbrennungsvorgängen interessant ist.

Nach Kap. II.1.3. gelten für die Freiheitsgrade der Vibration und Rotation entsprechend die Boltzmannverteilungen mit den Besetzungsdichten N_v und N_j :

$$\text{Gl. (III.4)} \quad \frac{N_v}{N} \sim e^{-G(v)/kT_{vib}}$$

und

$$\text{Gl. (III.5)} \quad \frac{N_j}{N} \sim e^{-F_v(j)/kT_{rot}}$$

Für diese Freiheitsgrade spricht man dann von der Vibrations- und Rotationstemperatur.

Voraussetzung für die Gültigkeit der Boltzmannstatistik ist jedoch, daß sich das System für diese Freiheitsgrade im Gleichgewicht befindet. Die Zeitdauer, nach der sich das Gleichgewicht nach einer Störung wieder einstellt, wird durch die Relaxationszeit charakterisiert. Sie beträgt nach /100/ für die Translation unter atmosphärischen Bedingungen 10^{-10} s, für die Rotation bei fast allen wichtigen technischen Anwendungen 10^{-9} - 10^{-8} s und für die Vibrationszustände in speziellen Fällen bis zu 10^{-6} - 10^{-4} s. Da die Wechselwirkungsdauer zwischen den Photonen und Molekülen beim Ramanstreuprozeß in der Größenordnung von 10^{-12} s liegt, kann man prinzipiell mit der Ramanstreuung Unterschiede zwischen allen drei definierten Temperaturen feststellen. Bei einer Pulsdauer der i.a. benutzten Hochleistungspulslasern von $2 \cdot 10^{-8}$ s kann man jedoch davon ausgehen, daß in diesem Zeitraum Rotations- und Translationstemperatur im Gleichgewicht stehen:

$$T_{\text{rot}} = T_{\text{kin}}$$

Eventuell existierende Nichtgleichgewichte zwischen T_{rot} und T_{vib} , die demnach bei zeitintegrierenden Meßmethoden wie der Raman-Dauerstrichtechnik nicht mehr auffindbar sind, lassen sich mit solchen zeitlich hochaufgelösten Messungen noch ohne weiteres detektieren. Dies wäre eine Erklärung dafür, daß die Diskrepanz, die Stursberg bei der Temperaturbestimmung am O_2 -Molekül beobachtet hat, bei Dauerstrichmessungen bisher nicht aufgetreten sind. Sein Hinweis auf mögliche metastabile Zustände des Sauerstoffs, die eine Ursache für die unterschiedlichen Temperaturen sein könnten, ist nicht von der Hand zu weisen, da tatsächlich neben dem elektronischen Triplett-Grundzustand $^3\Sigma$ des Sauerstoffs zwei metastabile Singlettzustände $^1\Sigma$ und $^1\Delta$ existieren. Vibrationsübergänge können von diesen Zuständen aus nicht mehr als normale elektrische Dipolübergänge (innerhalb $\sim 10^{-8}$ s), sondern nur noch als magnetische Dipol- oder Quadrupolübergänge ($\geq 10^{-3}$ s) erfolgen. Diese werden von den hochaufgelösten Pulsmessungen nicht mehr, von den zeitlich gemittelten Dauerstrichmessungen (≥ 1 s) sehr wohl noch erfaßt. Die thermische

Anregung dieser Niveaus mit Termwerten von 0,9815 eV und 1,6356 eV ist bei den thermischen Energien in Flammen in der Größenordnung 10^{-1} eV relativ unwahrscheinlich. Sie ist aber u.U. ebenso wie die Anregung von höheren Vibrationszuständen, die nach /101/ wahrscheinlich ebenfalls als metastabil betrachtet werden können, bei einer direkten Beteiligung des O_2 an den chemischen Reaktionen in der Flamme denkbar, da metastabile Moleküle sehr effektiv als Energieträger fungieren können. Solche Effekte treten bei chemischen Reaktionen häufiger auf und sind auch schon mit der Ramanspektroskopie bei der Reaktion $N + NO \rightarrow N_2 + O$ untersucht worden /60/.

Es macht für die Fehlbesetzung des ersten angeregten Vibrationsniveaus keinen Unterschied, ob die Anregung metastabiler Niveaus zu einer von der Boltzmannstatistik abweichenden Besetzungsverteilung der Vibrationsniveaus führt oder zu einer Boltzmannverteilung mit einer von der Translationstemperatur verschiedenen Temperatur. Auf jeden Fall ergibt jede Fehlbesetzung des ersten Vibrationsniveaus, die auch durchaus andere Ursachen haben kann, eine den beobachteten Linien zugeordnete Vibrationstemperatur, die von der Translations- bzw. Rotationstemperatur verschieden ist. Eine solche Fehlbesetzung muß sich mit einer simultanen, und, wenn möglich, voneinander unabhängigen Bestimmung der Vibrations- und Rotationstemperatur überprüfen lassen. Danach kann man entscheiden, ob die prinzipielle Möglichkeit der Temperaturbestimmung am O_2 -Molekül über die Vibrationsübergänge gegeben ist. Ein solches Meßverfahren ist über die beschriebene Anwendung hinaus auch für die Untersuchung von Nichtgleichgewichten in Gasentladungen und Überschallgasströmungen interessant.

III.2.2. Temperaturbestimmung aus dem Stokes-Vibrations-Q-Zweig

Für die im letzten Abschnitt geforderte simultane Messung von Vibrations- und Rotationstemperatur in Multikomponentengasgemischen, wie sie in Verbrennungsprozessen vorkommen, kommt nur der Vibrations-Q-Zweig in Frage, da nach Kap.II.2. die reinen Rotationsflügel für die Bestimmung der Rotationstemperatur ausscheiden. Das Problem der eventuell existierenden Fehlbesetzung des ersten Vibrationszweiges ist bei der Auswertung nur eines Vibrationszweiges identisch mit der Anti-Stokes/Stokes-Methode (s. Kap.II.2.), die Stursberg benutzt hat, da in beiden Fällen nach Gleichung (II.22) für die Linienintensität die Besetzung des Ausgangszustands entscheidend ist. Für den 1.Anti-Stokes-Q-Zweig-Übergang ($1 \rightarrow 0$) ist dies ebenso wie für den 1.angeregten Übergang im Stokes-Q-Zweig ($1 \rightarrow 2$) das erste angeregte Schwingungsniveau.

Bei den systematischen Computerkalkulationen auf Grundlage der Gleichung (II.22) wurden bei der Erzeugung der synthetischen Spektren T_{vib} und T_{rot} unabhängig voneinander variiert. Abb.10 aus /88/ zeigt den Einfluß der Vibrationstemperatur auf den Stokes- 0_2 -Q-Zweig bei konstanter Rotationstemperatur, wobei als Faltungsprofil eine Gaußfunktion benutzt wurde. Man erkennt aus Abb.10 und 11, daß die Verhältnisse der Peakintensitäten z.B. zwischen den ersten beiden Maxima sowohl von T_{vib} als auch von T_{rot} abhängen, während die Bandenkontur innerhalb eines Peaks nur durch die Rotationstemperatur beeinflusst wird. Dies läßt sich dadurch erklären, daß ein Vibrationsübergang nach Gleichung (II.8) von den Rotationstermen in verschiedene Linien aufgespalten wird, so daß für die Besetzungsdichte beide Temperaturen relevant sind. Die Platzierung der Peaklagen der benutzten instrumentellen Durchlaßprofile erfolgt, wie genauere Untersuchungen zeigen, am günstigsten nahe den Peaks des ersten angeregten Zustands I_{p2} und des Grundzustands I_{p1} des Vibrations-Q-Zweigs sowie in einem begrenzten spektralen Bereich zwischen diesen beiden Peaks I_{p3} . Dies ist in der Darstellung 11 für einen 2-cavity-IF mit einer Halbwertsbreite von $\lambda_{1/2} = 0,5 \text{ nm}$ eingezeichnet.

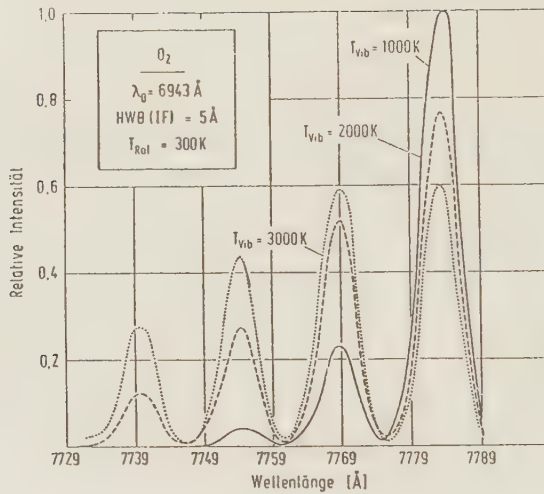


Abb.10: Einfluß der Vibrationstemperatur bei konstanter Rotationstemperatur auf den Konturverlauf des O_2 -Q-Zweiges /88/

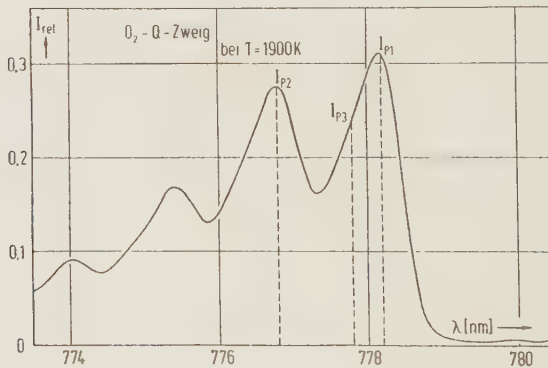


Abb.11: Konturverlauf des Stokes'schen Q-Zweiges (gefaltet mit einem Transmissionsprofil mit $FWHM = 0,5 \text{ nm}$) bei einer Vibrations- und Rotationstemperatur von $T = 1900 \text{ K}$

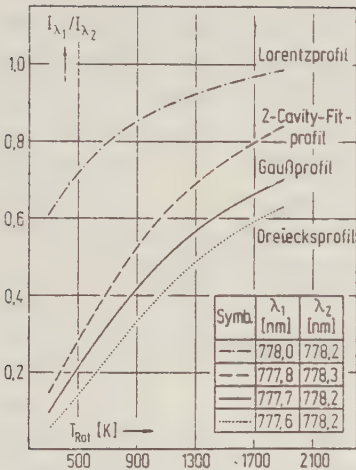


Abb.12: Eichkurven zu der von der Vibrationstemperatur annähernd unabhängigen Bestimmung der Rotationstemperatur bei Verwendung unterschiedlicher Transmissionsfunktionen mit FWHM = 0,5 nm.

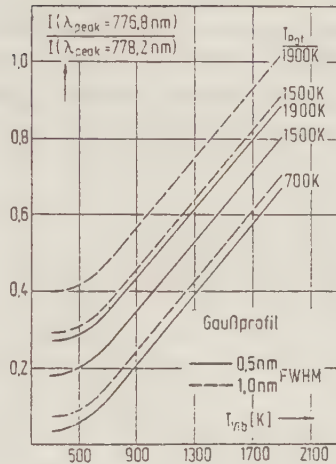


Abb.13: Einfluß der Rotationstemperatur auf die Bestimmung der Vibrationstemperatur bei Verwendung eines gaußförmigen Interferenzfilters.

Für alle untersuchten Bandpaßfunktionen für Interferenzfilter und Monochromatoren aus Tabelle 1 zeigten die Intensitätsverhältnisse I_{p2}/I_{p1} und I_{p3}/I_{p1} beide eine starke Abhängigkeit von der Rotationstemperatur (Abb.12, Abb.13 für Gaußprofil, Abb.14 für Dreiecksprofil). Damit wird eine simultane, unabhängige Bestimmung der Rotationstemperatur (aus dem Verhältnis I_{p3}/I_{p1}) und der Vibrationstemperatur (aus dem Verhältnis I_{p2}/I_{p1}) unmöglich. Der Einfluß der Rotationstemperatur auf die Bestimmung der Vibrationstemperatur wächst mit zunehmender Halbwertsbreite des Profils bis zu $\lambda_{1/2} = 1,0 \text{ nm}$ an. Für breitere Transmissionsprofile (FWHM > 1,0 nm) nimmt er aber bei gleichzeitigen Verschlechterung der

Temperatursensitivität wieder ab /83/.

Eine nahezu von der Rotationstemperatur unabhängige Bestimmung der Vibrationstemperatur läßt sich nur durch ein extrem schmalbandiges Profil (FWHM = 0,05 nm) erreichen, was nur mit einem Doppelmonochromator oder Fabry-Perot-Interferometer realisiert werden kann (Fehler < 0,67%).

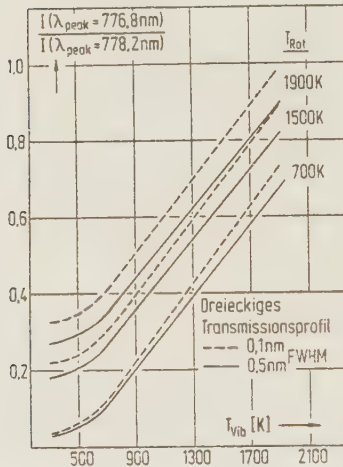


Abb.14: Einfluß der Rotationstemperatur auf die Bestimmung der Vibrationstemperatur bei Verwendung eines Monochromators.

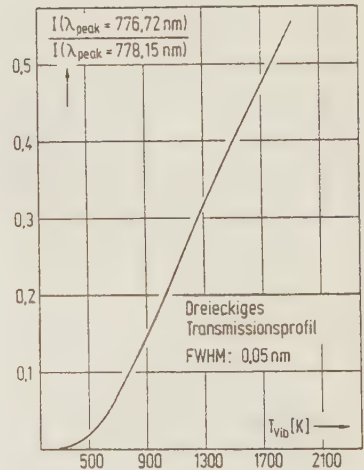


Abb.15: Intensitätsverhältnis von extrem schmalbandigen Transmissionsprofilen zu der von der Rotationstemperatur unabhängigen Bestimmung der Vibrationstemperatur.

Diese Dreiecksfunktion, die für die Eichfunktion in Bild 15 aufgetragen ist, selektiert bei $\lambda_{p1} = 778,15 \text{ nm}$ und $\lambda_{p2} = 776,72 \text{ nm}$ nur die Linien $v=1/J=17$ & 19 und $v=2/J=17$ & 19 aus. Eine solche Meßanordnung ist jedoch nicht praktikabel, da die Wellenlängeneinstellung sehr schwierig ist, und kleine Variationen in der Peakwellenlänge und Spaltbreite erhöhen drastisch den Einfluß der Rotationstemperatur. (Eine spektrale Dejustierung um 0,05 nm verursacht

bereits einen Temperaturfehler von 5,7%). Außerdem führt die gleichzeitige Benutzung von 3 Monochromatoren zu unnötig hohen Kosten.

Damit ist die Verwendung von schmalbandigen Interferenzfiltern, die die vorherige genaue Kenntnis der Rotationstemperatur zur Bestimmung der Vibrationstemperatur notwendig macht, unumgänglich. Die Parameter der Transmissionsprofile werden deshalb folgendermaßen relativ zur Meßgenauigkeit und Temperaturempfindlichkeit optimiert: I_{p3} wurde so gewählt, daß innerhalb des Temperaturbereichs von 700–1900 K die Vernachlässigung des Einflusses der Vibrationstemperatur zu einer Ungenauigkeit in der T_{rot} -Bestimmung von weniger als 2% führte, während bei der Festlegung von I_{p1} die Forderung nach einer möglichst großen Temperaturempfindlichkeit dominierte. Dies konnte nur für Transmissionsprofile mit einer Halbwertsbreite von $<0,5$ nm erreicht werden.

Die höchste Sensitivität kann dann mit einem 2-cavity-Filter erreicht werden, während man die beste Peakseparierung bei annähernd gleich guter Temperaturempfindlichkeit mit einem Monochromatordreiecksprofil erzielen kann.

Infolge der Fertigungstoleranz ist wegen des geringen spektralen Abstands zwischen den Interferenzfiltern deren Nachjustierung durch Verkippen (s. Kap.III.1.3.) notwendig.

III.2.3. Schnellauswertverfahren

Für die schnelle und problemlose Temperaturbestimmung wurde folgendes Auswertverfahren entwickelt:

Das gemessene Intensitätsverhältnis I_Q für die I_{p2}/I_{p1} -Position kann in einen vibrations- und einen rotationsabhängigen Teil separiert werden (Abb.16a und 16b).

$$\text{Gl. (III.6)} \quad I_Q = \Delta I_{\text{vib}}(T_{\text{vib}}) + \Delta I_{\text{rot}}(T_{\text{rot}})$$

Durch eine quadratische Regressionsanalyse lassen sich dann als Fit die Koeffizienten a–d für ein bestimmtes Transmissionsprofil

im Bereich von 700-1900 K bestimmen:

$$\text{Gl. (III.7)} \quad I_Q = a \cdot T_{\text{vib}} + b \cdot T_{\text{rot}}^2 + c \cdot T_{\text{rot}} + d$$

Zunächst wird die Rotationstemperatur aus Abb.12 bestimmt. Aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis I_Q berechnet sich anschließend die Vibrationstemperatur nach

$$\text{Gl. (III.8)} \quad T_{\text{vib}} = \frac{I_Q}{a} - T_{\text{rot}} (b \cdot T_{\text{rot}} + c) - d$$

Als Beispiel für ein Monochromatordurchlaßprofil von 0,5 nm findet man die Koeffizienten

$$a = 4,602 \cdot 10^{-4} \text{ K}_I^{-1} \quad b = 7,792 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \\ c = 0,220 \quad ; \quad d = -635,699 \text{ K}$$

Dieses schnelle Auswerteverfahren zur Bestimmung von Nichtgleichgewichten ist in einem Temperaturbereich von 700 - 1900 K anwendbar.

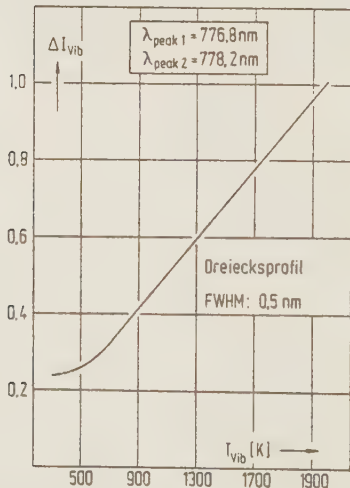


Abb.16.a: Von der Vibrationstemperatur abhängiger Teil des Intensitätsverhältnisses

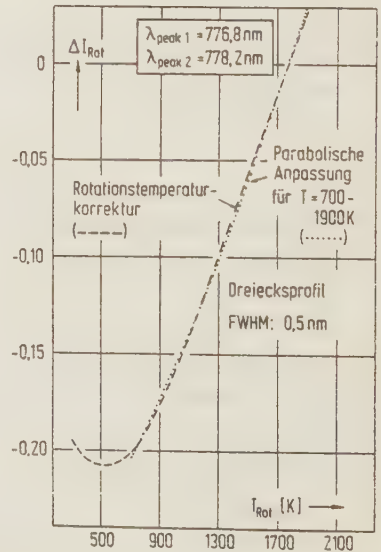


Abb.16.b: Von der Rotationstemperatur abhängiger Teil des Intensitätsverhältnisses

$$\text{mit } I_Q = \Delta I_{\text{vib}}(T_{\text{vib}}) + \Delta I_{\text{rot}}(T_{\text{rot}})$$

IV. EXPERIMENTELLER AUFBAU

Im folgenden wird nur der Versuchsaufbau dargestellt, wie er für die gepulsten Ramanmessungen benutzt wurde. Soweit für die Vergleichsmessungen die gleichen Aufbaukomponenten verwendet werden, werden sie in diesem Kapitel ebenfalls beschrieben. Eine Beschreibung der Änderungen des Versuchsaufbaus für die Vergleichsmessmethoden wird im Anhang dargestellt.

IV.1. Optischer Aufbau

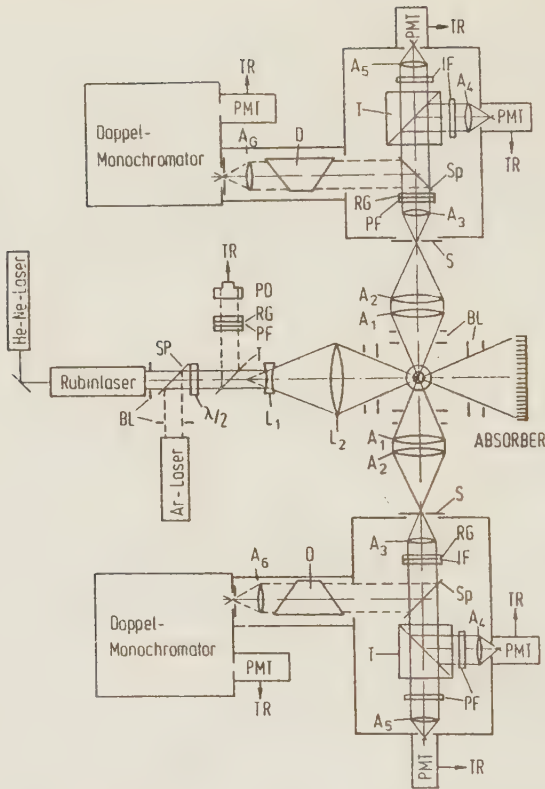
Abb.17 zeigt die Skizze des optischen Aufbaus, der entsprechend den Anforderungen für Puls- und Dauerstrichlaser sowohl für die Nutzung von Interferenzfiltern als auch von Monochromatoren ausgelegt ist. Zur Durchführung von Vergleichsmessungen können beide Aufnahmetechniken gleichzeitig eingesetzt werden.

Als Anregungslichtquelle dient wahlweise ein Rubin-Riesenimpulslaser ($\lambda_0 = 694,3 \text{ nm}$) mit Q-Switching, der bei einer Impulsdauer von 20 ns bis zu 5,5 J Ausgangsenergie liefert, oder ein Ar-Ionen-Dauerstrichlaser ($\lambda_0 = 488/514,5 \text{ nm}$) mit einer Leistung von 1,0-1,2 Watt auf der blauen Linie.

Zur Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses kann der Dauerstrichlaser über einen Strahlchopper gepulst werden. Der Strahl des Dauerstrichlasers wird durch Totalreflexion über ein Prismensystem in den Strahlengang des PulsLasers eingeblendet, der auf dem Versuchsstand steht. Lochblenden eliminieren das spontane Emissionsleuchten.

Um eine Überlastung der empfindlichen Photomultiplier bei der Eichung in hohen Sauerstoffkonzentrationen zu vermeiden, regelt ein $\lambda/2$ -Plättchen die Intensität des Streulichts.

Die Drehung der Polarisationsrichtung des Laserstrahls durch das $\lambda/2$ -Plättchen bewirkt nach /102/ eine Abschwächung der registrierten Streuintensität durch die Polarisationsfilter im



BL : Blendensysteme

SP : Spiegel

T : Strahlteiler

 L_1 : Bikonkavlinse L_2 : Bikonvexlinse A_{1-6} : Achromate

S : Meßspalt

RG : Kantenfilter

PF : Polarisationsfilter

IF : Interferenzfilter

PMT : Photomultiplier

PD : Photodiode

D : Doveprisma

TR : Transientenrecorder

 $\lambda/2$: $\lambda/2$ -Plättchen

Abb.17: Optischer Aufbau

Registrierstrahlengang:

$$\text{Gl. (IV.1)} \quad I_R(\theta) = I_R(90^\circ) \left[1 - \frac{1-\rho}{1+\rho} \cos^2 \theta \right]$$

θ : Polarisationswinkel relativ zur Normalen der Streuebene

ρ : Depolarisationsgrad des Streulichtes /103/

Um Gasdurchbrüche im Impulslaserbetrieb zu verhindern, die durch die Ionisation des Gases wegen einer zu hohen Energiedichte im fokussierten Laserstrahl entstehen und eine Messung unmöglich machen, ist eine Kombination aus einer Bikonkav- und einer Bikonvexlinse vorgesehen. Sie dient gleichzeitig zur Fokussierung des Laserstrahls. Durch verschiedene Linsenkombinationen lassen sich die Leistungsdichte im Fokus und die Raumauflösung variieren, indem der Strahl aufgeweitet und ein Teil von ihm ausgeblendet wird/104/. Die Laserstrahlung wird auf der anderen Seite des Untersuchungsvolumens durch ein Rasierklingenpaket absorbiert. Die Leistung des Rubinlasers mißt eine Photodiode, die im Anregungsstrahlengang angeordnet ist.

Blendensysteme im Laser- und Registrierstrahlengang legen dort jeweils den Raumwinkel fest und unterdrücken das von Reflexionen verursachte Falschlicht.

Die Registrierstrahlengänge sind für 90° -Streuung ausgelegt. Sie sind weitgehend identisch auf den gegenüberliegenden Seiten angeordnet, wobei wahlweise zwei Spex-Doppelmonochromatoren (Typ 14018) oder Interferenzfilter zur Selektion der Ramanlinien dienen. In beiden Fällen bilden Achromate im Maßstab 1:1 das Untersuchungsvolumen auf einen einstellbaren Meßspalt ab, der zusammen mit dem Fokusedurchmesser die Größe des Untersuchungsvolumens festlegt. Um den Abstand zwischen Untersuchungsobjekt und Registrieroptik variieren zu können, werden auf jeder Registrierseite zwei Achromate mit parallelem Strahlengang benutzt. Zur Vermeidung von Schäden an der Registrieroptik wurde als minimaler Abstand Achromat/Flamme 250 mm gewählt. Die maximale Größe des Untersuchungsobjekts kann 1 m betragen. Der Beobachtungsraumwinkel wurde aus Intensitätsgründen mit $\Omega = 0,0641$ sr im kostenmäßig tolerierbaren Rahmen größtmöglich ausgelegt. Die geringe Leistung bei den Dauerstrichmessungen erforderte jedoch eine Verringerung der Brennweite des Achromaten auf $f = 80$ mm ($\Omega = 0,265$ sr).

Ein weiterer Achromat erzeugt den Parallelstrahlengang, in dem sich ein Kantenfilter RG 715, ein Polarisationsfilter, ein Strahlteilerwürfel und die Interferenzfilter befinden. Die Berechnung der Interferenzfilter ist im vorigen Kapitel dargestellt worden. Zur Nachjustierung der Filter durch Verkippen ist die Filterhalterung in allen drei Dimensionen drehbar gelagert und mit einer Skalierung feinjustierbar. Der Rotfilter diente zur zusätzlichen Blockierung der Rayleighlinie und des Flammenuntergrundes.

Die Kombination der Filter und Strahlteiler ist variabel. So ermöglicht diese Anordnung zusätzlich zur simultanen Registrierung der Vibrations- und Rotationstemperatur eine Falschlichtunterdrückung durch Polarisationsfilter, da der Polarisationsgrad der Streustrahlung aus den theoretischen Untersuchungen bekannt ist.

Der Strahlengang für den Monochromator wird durch einen Planspiegel aus dem Parallelstrahlengang ausgeblendet. Dadurch kann man denselben Raumwinkel wie zuvor beobachten und gleichzeitig die Transmissionsprofile und Peakwellenlängen der Interferenzfilter durch den Monochromator überprüfen und optimieren. Das durch ein Dove-Prisma oder zweiten Spiegel um 90° gedrehte Bild des Meßspaltes wird durch ein Achromat auf den Eintrittsspalt des Monochromators so fokussiert, daß der Monochromator optimal ausgeleuchtet wird.

Die Justierung des Pulsaufbaus erfolgt mittels eines 5 mW He-Ne-Lasers, der durch den hinteren Resonatorspiegel des Rubinlasers eingekoppelt wird und dessen Strahlengang simuliert. Er ermöglicht auch die gleichzeitige Temperaturerfassung mittels Rayleighstreuung.

IV.2. Elektronischer Aufbau

Das Blockschaltbild in Abb.18 gibt einen Überblick über die Meßwerterfassung. Die Photomultiplier vom Typ RCA 31034 A und 8852 sind durch ihre hohe und im Wellenlängenbereich von 300–800 nm relativ konstante Quantenausbeute in hohem Maße für die Ramanstreuung geeignet.

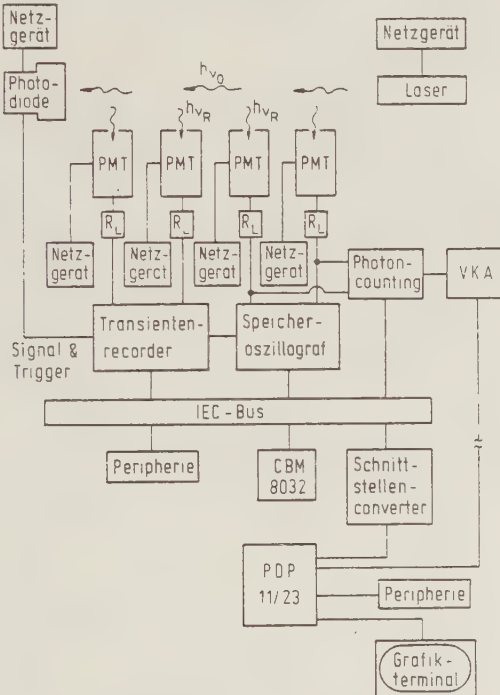


Abb.18: Blockschaltbild des elektronischen Aufbaus

Sie müssen jedoch zur Erzielung einer ertragbaren Dunkelstromrate auf -20°C bis -50°C gekühlt werden. Die Spannungssignale der Photomultiplier und der Photodiode werden über einen Lastwiderstand

(100 k Ω) und abgeschirmte Koax-Kabel durch zweikanalige Transientenrecorder und digitale Speicheroszillographen registriert. Die maximale Auflösung der Spannungssignale beträgt 0,4 mV und 20 ns. Die Triggerung der Recorder und Oszillographen erfolgt über die Photodiode, die auch das Referenzsignal für die Laserleistung liefert. Wahlweise können die Photomultipliersignale (z.B. für die Dauerstrichmessungen oder die Eichung der Interferenzfilter) auch über eine Photonenzählkette mit Amplifier, Diskriminator und Vielkanalanalysator ausgewertet werden.

Das Experiment wird mit einem Mikrocomputer (CBM 8032) über einen IEC-Bus angesteuert, der auch den Datentransfer initiiert und steuert. Über einen Interfacekonverter werden die Daten dann vom IEC-Bus über eine serielle V24-Schnittstelle an eine PDP 11/23 übertragen. Um akzeptable Übertragungsraten zu erlangen (pro Meßtag ca. 2,5 Megabyte), erfolgt zum Teil das Datenmanagement in Maschinenprogrammen. Die Daten werden von der PDP 11/23 auf Magnetplatten zwischengespeichert und können wegen der Freistellung von Steuerungsaufgaben parallel zur Durchführung der Experimente weiter verarbeitet werden. Dies ermöglicht die ständige Kontrolle der aufakkumulierten Signale auf einem Grafikterminal.

Die Daten des Vielkanalanalysators werden ebenfalls von der PDP 11/23 erfaßt und weiterverarbeitet. (s. auch /91/).

IV.3. Brenner

Die Überprüfung des Meßverfahrens zur simultanen Registrierung von O_2 -Konzentration, Rotations- und Vibrationstemperatur über die gepulste, lineare Ramanstreuung sollte an einem möglichst einfachen und genau bekannten Meßobjekt erfolgen, das auch Vergleichsmessungen mit anderen Meßmethoden erlaubt. Es ist also eine einfache Geometrie des Brenners mit überschaubaren Reaktionsabläufen gewünscht.

Die am weitesten verbreitete Laborflamme wird durch Bunsenbrenner erzeugt. Diesen Typ hat bereits Stursberg /54/ zu seinen Messungen benutzt, bei denen die hier zu untersuchenden Diskrepanzen in der Ramanmeßtechnik aufgetreten sind. Typische Bunsenbrenner erzeugen in den meisten Fällen turbulente Kohlenwasserstoffflammen, die teilweise vorgemischt sind. Nachteilig wirkt sich die zeitlich und räumlich komplizierte Struktur der Flamme aus, die durch die turbulente Flammenfront und zwei Reaktionszonen (mit Primär- und Sekundärflamme) charakterisiert ist. Die Verbrennung des Gasgemisches mit Luftmangel erzeugt zunächst den gut sichtbaren Innenkegel der Flamme. Die brennbaren Restgase reagieren anschließend durch das Eindiffundieren von zusätzlichem Luftsauerstoff in einer äußeren Reaktionszone. Im sogenannten Zwischengas der Doppelflamme fehlt der Sauerstoff bzw. ist wegen der O_2 -Gleichgewichtskonzentration bei Flammentemperaturen nur in geringen Spuren vorhanden. Diese mangelnden O_2 -Konzentrationen erschweren die Temperaturbestimmung am Sauerstoff-Molekül bzw. machen sie meistens unmöglich.

Der Aufbau eines Bunsenbrenners bedingt zusätzlich, daß die Einstellung und Kontrolle des stöchiometrischen Verhältnisses ($S = C/C_{St}$) nicht genau vorgenommen werden kann.

Diese Nachteile erfordern eine andere Meßflamme, bei deren Auswahl die oben genannten Kriterien berücksichtigt werden sollten.

Eine laminare Flamme, deren Flammenfront ortsfest ist und eine Reaktionszonendicke von <1 mm besitzt, geht bei Erhöhung der Reynoldszahl in eine turbulente Flamme über, die durch ein Auffalten der Flammenfront und durch eine Abrundung der Flammenspitze charakterisiert ist. Durch weitere Erhöhung der Reynoldszahl entstehen bei größeren Turbulenzgraden Löcher in der Flammenfront, und diese

bricht schließlich auf.

Die großen zeitlichen und räumlichen Temperaturfluktuationen führen zu einer bimodalen Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung von Konzentration und Temperatur nahe der Reaktionszone infolge des "Entrainments" in Turbulenzballen /105,106/. Diese Fluktuationen bedingen systematische Fehler bei den verschiedenen Vergleichsmeßverfahren, insbesondere bei der Ramandauerstrichmeßmethode. Dies läßt eine Beschränkung auf laminare Flammen sinnvoll erscheinen.

Diffusionsflammen kommen zunächst nicht in Frage, da infolge des Sauerstoffmangels in der Vorreaktionszone dort eine Temperaturmessung nicht möglich ist. Die Erzeugung eines Sauerstoffüberschusses ist hingegen in Vormischflammen problemloser.

Die einfachsten und stabilsten Vormischflammen werden von Flachbrennern mit Strömungsgleichrichtern am Brenneraustritt (Powling-Brenner) erzeugt. Wegen der Lage der Reaktionsfront unmittelbar an der Brennermündung ist die Zugänglichkeit der Vorreaktionszone stark erschwert. Die Beobachtung von evtl. vorhandenen Nichtgleichgewichten ist bei diesem Flammentyp sehr in Frage gestellt. Nach Klärung der prinzipiellen Einsatzmöglichkeit der Ramanspektroskopie an O_2 bilden diese Flachbrenner jedoch ideale Testobjekte, mit denen auch technische Flammen gut simuliert werden können.

IV.3.1. Mechanischer Aufbau des Brenners und der Gasmischanlage

Die Beobachtung der von Stursberg gemessenen Diskrepanzen am O_2 erfordert eine möglichst große Ähnlichkeit des ausgewählten Brenners mit seinem Bunsenbrenner, wobei dessen Nachteile vermieden werden sollen.

Diese Anforderungen erfüllt am ehesten eine axial-symmetrische, laminare und vorgemischte CH_4 /Luft-Rohrflamme. Sie besitzt bei Luftüberschuß eine einfache Geometrie. Außerdem wurde der Reaktionsablauf dieses einfachsten Kohlenwasserstoffes vielfach untersucht. Eine Auswahl der wichtigsten Einzelreaktionen ist in /50/ aufgelistet.

Die Entwicklung eines ausgereiften Rohrbrenners für Forschungszwecke ist an dem Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der RWTH-Aachen /107/ erfolgt. Dieser Brenner wurde z.B. von Stirnberg /5/ zur Untersuchung von Diffusionsflammen benutzt. Leichte Modifikationen ermöglichen auch die Erzeugung von Vormischflammen. Die Konstruktionsmerkmale des Brenners zeigt die Prinzipskizze in Bild 19.

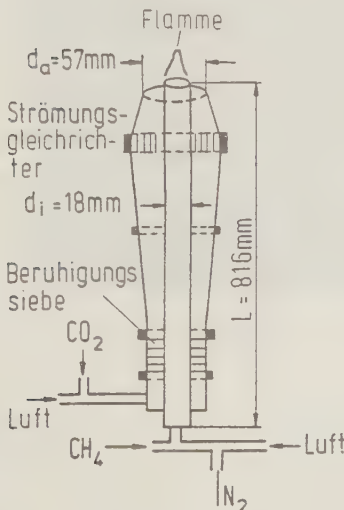


Abb.19: Prinzipskizze des Brenners

Die Länge des Brennnrohres reicht für die Ausbildung einer vollentwickelten, laminaren Strömung aus. Die laminare Flamme wird durch eine koaxiale Luftströmung stabilisiert, um die anfällige Flamme gegen Störungen aus der Umgebungsluft abzuschirmen. Dazu dient eine konzentrisch zum Brennerrohr angeordnete Düse. Zur Erzeugung der Außenströmung passiert die Luft hinter einer Reihe von Beruhigungssieben eine divergente Beruhigungsstrecke mit anschließendem Gleichrichter, bevor sie aus einer konvergenten Düse austritt. Dadurch wird eine gleichmäßige Strömung am Brenneraustritt mit dünnen Wandgrenzschichten erzielt. Einen zusätzlichen Schutz gegen die Umgebung bildet eine Abdeckhaube über dem Meßobjekt, aus der die Abgase abgesaugt werden.

Der Brenner ist auf einem Verschiebetisch montiert, der die dreidimensionale Verschiebung des Meßpunktes erlaubt.

Zur Herstellung der Brenngasgemische dient eine Gasversorgungsanlage, wie sie in Abb.20 dargestellt ist. N_2 , CO_2 und die Brenngase werden

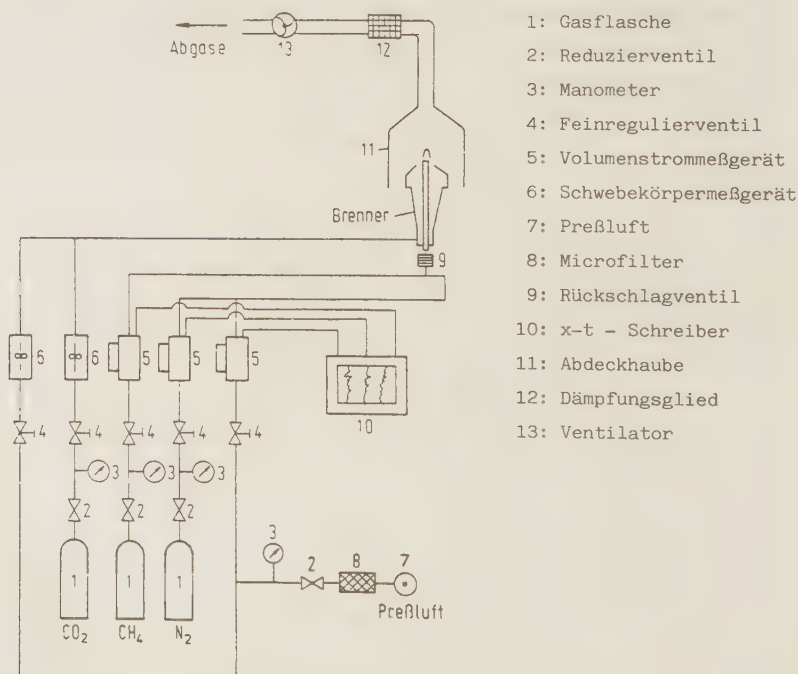


Abb.20: Gasversorgungsanlage

Gasflaschen entnommen. Die Preßluft liefert die Hausversorgung.

Um für die Rayleighstreuung Miestreuer aus der Flamme fernzuhalten, sind an den kritischsten Punkten Microfilter eingebaut. Die Feinregulierung der Volumenströme erfolgt durch Nadelventile, wobei die Gasdurchflüsse über Volumenstrommeßgeräte der Fa. Setaram kontrolliert werden.

IV.3.2. Auswahl der Flammenbedingungen

Um eine stabile, laminare Flamme mit einem möglichst großen Sauerstoffüberschuß zu erzeugen, wie sie z.B. Abb.21 zeigt, wurden die Flammenbedingungen in einer Reihe methodischer Untersuchungen optimiert.



Abb.21: Laminare Vormischflamme mit Luftüberschuß

Bei den Versuchsreihen wurden systematisch die wichtigsten Kennzahlen variiert, die eine Flamme bezüglich der Strömung (Re), der Auftriebseffekte (Fr) und des Luftüberschusses (λ) charakterisieren:

Gl.(IV.2.a) Reynoldszahl: $Re = u \cdot d_0 / \nu$

Gl.(IV.2.b) Froudezahl : $Fr = \frac{u^2}{d_0 g}$

Gl.(IV.2.c) Luftzahl : $\lambda = l / l_{\min}$

mit stöchiometrischem Luftbedarf $l_{\min} = \dot{L}_{\min} / \dot{B}$
 und tatsächlichem Luftbedarf $l = \dot{L} / \dot{B}$

$\dot{L}$ und $\dot{B}$ sind die Volumenströme von Luft und Brennstoff.

Das stöchiometrische Verhältnis läßt sich leicht über die Bilanzgleichung der CH_4/O_2 -Reaktion ermitteln



Dies ergibt eine Konzentration von 9,5% CH_4 in Luft bei einer stöchiometrischen Verbrennung.

Bei der Einstellung eines möglichst großen λ -Verhältnisses erwiesen sich die Zündgrenzen des Methan/Luftgemisches (Abb.22 aus /108/) als unproblematisch (5,0-15% CH_4 -Konzentration) /108/.

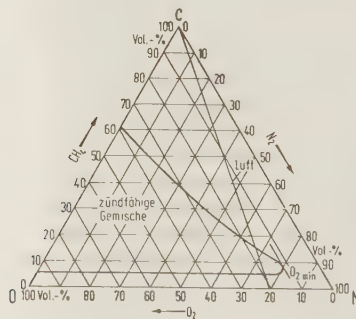


Abb.22: Zünddiagramm für das System $CH_4-O_2-N_2$ bei Atmosphärendruck und 25 °C

Die Stabilität der Flammen bereitete hingegen große Schwierigkeiten. Die Abhebegrenze und die Möglichkeit des Rückschlagens wird bei Vormischflammen bestimmt durch das Verhältnis von Flammengeschwindigkeit Λ zur Strömungsgeschwindigkeit u . Ist im gesamten Stömungsfeld $\Lambda < u$, so reißt die Flamme ab, bei $\Lambda > u$ wird die Flamme in das Brennerrohr zurückschlagen (s. Abb.23).

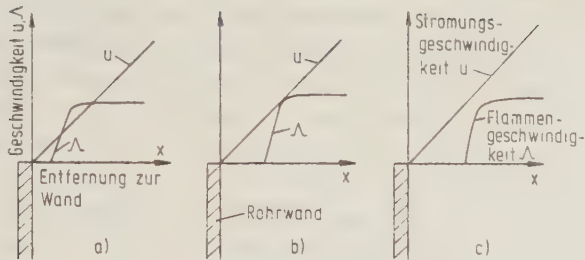


Abb.23: Strömungs- und Flammgeschwindigkeit bei
a) Zurückschlagen, b) stabiler Flamme und c) Abreißen

Eine Stabilisierung der Flamme kann nur erreicht werden, wenn drei Kriterien erfüllt sind: /108/

1. Es existiert ein Punkt im Strömungsfeld mit $\lambda = u$
2. An allen übrigen Stellen der Flammenfront ist $u < \lambda$
3. Nahe der Stabilisierungszone muß die Geschwindigkeit in Strömungsrichtung abnehmen.

Dies ist am wahrscheinlichsten nahe der Brennermündung der Fall, wo Rückstromgebiete und die Verringerung der Verbrennungsgeschwindigkeit bei Annäherung an den Löschabstand (2 mm bei Methan) ein Einstellen des stabilen Gleichgewichts erleichtern. An den restlichen Punkten der Reaktionsfront gilt die Beziehung:

$$\text{Gl. (IV.4)} \quad \lambda = u \cdot \sin \beta$$

β : Winkel zwischen Stromlinien und Flammenfront

Die Experimente zeigten, daß sich mit einer stabilen, laminaren Methan/Luftflamme nur Verhältnisse sehr nahe dem stöchiometrischen Luftbedarf einstellen lassen. Eine Erhöhung des λ -Wertes brachte die Gefahr des Rückschlagens mit sich. Bei einer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit, die größere λ -Werte ermöglicht, wurde die kritische Reynoldszahl überschritten, was zur Ausbildung einer

turbulenten Flammenfront führte.

Ein Ausweg bietet die Zumischung von Stickstoff oder eines anderen Inertgases. Dadurch wird eine Verminderung der Flammengeschwindigkeit erreicht und eine Erhöhung des Sauerstoffüberschusses im laminaren Bereich ermöglicht, obwohl die Zündgrenzen des Gasgemisches herabgesetzt werden (Abb.22). Die Zumischung von N_2 ist aber durch die Abreißgrenze nach oben hin limitiert.

Als am besten geeignet erwies sich ein Gasgemisch aus 17,1% O_2 , 7,4% CH_4 und 75,5% N_2 bei einer Reynoldszahl von $Re = 913$. Dies ergibt ein Luftverhältnis von $\lambda = 1,15$. (Abb.21)

Die theoretische Verbrennungstemperatur berechnet sich nach /108/

$$Gl.(IV.5) \quad T_{th} = \frac{\dot{B}(H_u - \dot{q}_{diss})}{\dot{V} \cdot c_p}$$

$\dot{V}$:Volumenstrom des Abgases

c_p :spezifische Wärmekapazität des Abgases ($c_p = 1,370 \text{ KJ/m}^3$)

$\dot{B}$:Volumenstrom des CH_4

H_u :Verbrennungsenthalpie von Methan ($H_u = 35880 \text{ KJ/m}^3$)

$\dot{q}_{diss}$:Dissoziationswärme

$$T_{th} = 1938 \text{ K}$$

Bei der Berechnung wurde die Dissoziationswärme von N_2 und O_2 vernachlässigt, da die Gleichgewichtskonstanten, z.B. für die Dissoziation von Sauerstoff mit

$$\kappa = \frac{(p_o)^2}{(p_{o_2})} = 0,72713 \cdot 10^{-6} \quad \text{bei } T = 1750 \text{ K,}$$

sehr klein sind. Durch Wärmeverluste wird die reale Flammentemperatur jedoch immer niedriger als die theoretische Temperatur liegen.

Ein noch größerer λ -Wert wurde mit einem Gasgemisch von 17,7% O_2 , 7,0% CH_4 und 75,3% N_2 erzielt. Jedoch ließ sich diese Flamme wegen des geringen Abstands von Abhebe- und Rückschlaggrenze nur schlecht regulieren.

Deswegen wurden die meisten Versuche mit dem zuerst genannten Gemisch

gefahren. Höhere Sauerstoffüberschüsse lassen sich nur mit einem Flachbrenner erzielen, bei dem die eingebauten Gleichrichter einen Rückschlag verhindern, wenn dort der größte freie Querschnitt kleiner als der Löschabstand ist.

V. MESSUNGEN

V.1. Eichung der Registrieroptik

Zur Auswertung der Meßergebnisse ist nach Kap.II.2. und II.3. bzw. Kap.III. eine genaue Kenntnis des Temperaturkorrekturfaktors $g_i(T)$ der selektiven Optik notwendig. Zur Berechnung dieses Faktors benötigt man für jeden Interferenzfilter das genaue Transmissionsprofil und die Zentralwellenlänge λ_c . Da geringe Fehler bei deren Bestimmung (insbesondere von λ_c) wegen des geringen spektralen Abstands der Filter im Q-Zweig große Auswirkungen auf den Korrekturfaktor $g_i(T)$ haben und die Zentralwellenlänge sich durch ein Verkippen des Filters beim Einbau und durch Temperaturfluktuationen in der Umgebung ändert, reicht das theoretische 2-Cavity-Fit-Profil und die Herstellerangaben über die Filter für die Kalkulationen nicht aus. Stattdessen wurde zur experimentellen Ermittlung der Transmissionsprofile und der Zentralwellenlängen eine aufwendige Eichprozedur entwickelt.

Für die Kalibrierung wurde der optische Aufbau aus Abb.17 folgendermaßen modifiziert:

Die Photomultiplier im Registrierstrahlengang hinter den Interferenzfiltern (s. Abb.17) wurden durch eine Wolframlampe ersetzt, die mit einem Strahlungspyrometer kalibriert wurde. Ihr emittiertes Kontinuumspektrum läßt sich durch das Plancksche Strahlungsgesetz berechnen und entspricht einer Schwarzkörperstrahlung von $T_s = 2321$ K.

Die Kontinuumsstrahlung passiert den Registrierstrahlengang und das Untersuchungsvolumen und wird anschließend über einen Spiegel zu dem Doppelmonochromator auf der gegenüberliegenden Registrierseite umgelenkt. Vor dem Monochromator wird eine He-Ne-Spektrallampe in den Strahlengang eingeblendet. Das überlagerte Linienspektrum der Lampe besitzt im Bereich des Stokes'schen O_2 -Q-Zweiges 6 identifizierbare Linien, wobei die beiden Neonlinien bei $12945,60 \text{ cm}^{-1}$ und $12756,65 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $772,46 \text{ nm}$ und $783,91 \text{ nm}$ als Referenzlinien benutzt wurden. Das kombinierte Kontinuum- und Linienspektrum wurde mit dem Monochromator im Scanbetrieb abgefahren und die selektierten Intensitäten über die

Photonenzählkette und den Vielkanalanalysator (VKA) jeweils ohne und mit eingebautem Interferenzfilter ($I_{\text{cont}}(\lambda)$ und $I_F(\lambda)$) registriert.

Die gleichzeitige Registrierung der Referenzlinien und der Transmissionsprofile der verschiedenen Filter während eines einzigen Scans erlaubt die genaue spektrale Zuordnung der Kanäle des VKA. Dies gewährleistet eine große Präzision in der Ermittlung der Zentralwellenlänge, da durch dieses Verfahren Meßfehler infolge eines Wellenlängenversatzes oder einer Dejustierung des Monochromators bzw. Ungenauigkeiten in der Ableseskala und im Monochromatorantrieb ausgeschaltet werden können.

Leider war aus konstruktiven Gründen nur die gleichzeitige Registrierung von zwei Transmissionsprofilen möglich. Die Meßdaten wurden dann zur Auswertung an die PDP 11/23 übermittelt /91/.

Die Normierung durch das gemessene Kontinuumspektrum ergab das Transmissionsprofil,

$$\text{Gl. (V.1)} \quad \text{Tr}(\lambda) = \frac{I_F(\lambda)}{I_{\text{cont}}(\lambda)}$$

das Transmissionsmaximum Tr_{max} der Filter, deren Halbwertsbreite $\lambda_{1/2}$ und die Zentralwellenlängen λ_c .

Bild 24 a-c zeigt die Profile der für die Messung verwendeten Filter. Genaugenommen werden zur theoretischen Berechnung der Temperaturabhängigkeiten der registrierten Ramanintensitäten nicht nur die Filtercharakteristiken, sondern die Bandpaßfunktionen der gesamten selektiven Optik benötigt. Da der Strahlengang bei der Eichung mit dem späteren Registrierstrahlengang für die Messungen identisch war, handelt es sich jedoch bei dem gemessenen Transmissionsprofil tatsächlich um das Profil der gesamten selektiven Optik. Die Transmission der restlichen optischen Komponenten hatte auf dieses Profil nur sehr geringen Einfluß.

Über die in Kap.III. erwähnten Simulationsprogramme wurden dann mit den gemessenen Durchlaßcharakteristiken die Korrekturfaktoren $g_1(T)$ berechnet.

Zur Steigerung der Meßgenauigkeit wurde anschließend in einem iterativen Verfahren die Bestimmung der Zentralwellenlängen verbessert. Dazu wurden Eichmessungen bei zwei wohl definierten Gaszuständen (bei Umgebungsbedingungen mit $T = 297 \text{ K}$ und stabilem Flammpunkt mit

Abb.24: Experimentell bestimmte Transmissionsprofile der verwendeten Interferenzfilter

Abb.24.a:

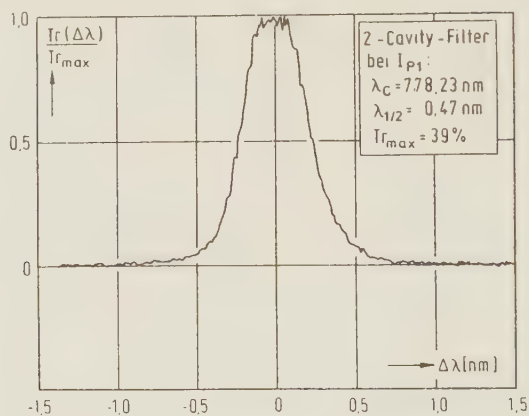


Abb.24.b:

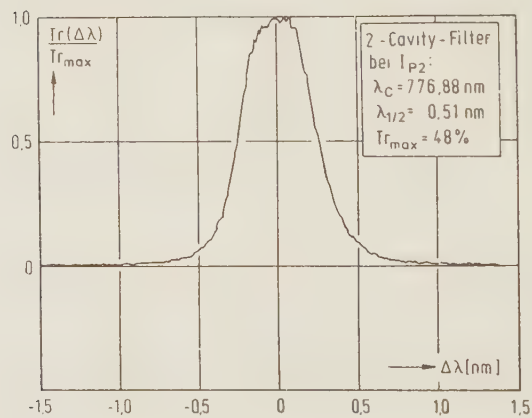
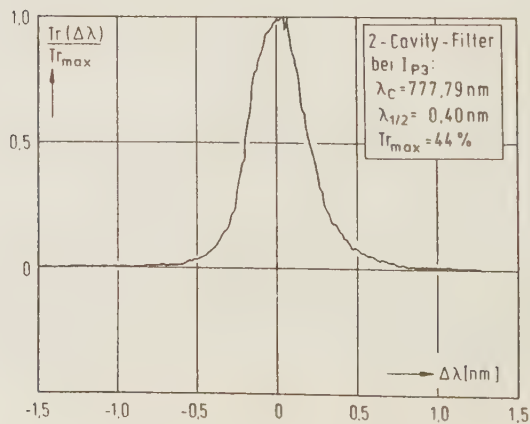


Abb.24.c:



$T = 1820 \text{ K}$) durchgeführt.

Dies führt zu einem nicht linearen Gleichungssystem von 10 Gleichungen mit 6 Unbekannten. Damit ist das Problem sogar überbestimmt. Bei Bedarf wurden die Zentralwellenlängen durch Drehen der Filterhalterung nachjustiert.

Die endgültigen Korrekturfaktoren $g_i(T)$ zeigt Abb.25 a-c.

Abb.25: Temperaturabhängigkeit der Korrekturfaktoren $g_i(T)$ der Interferenzfilter

Abb.25.a:

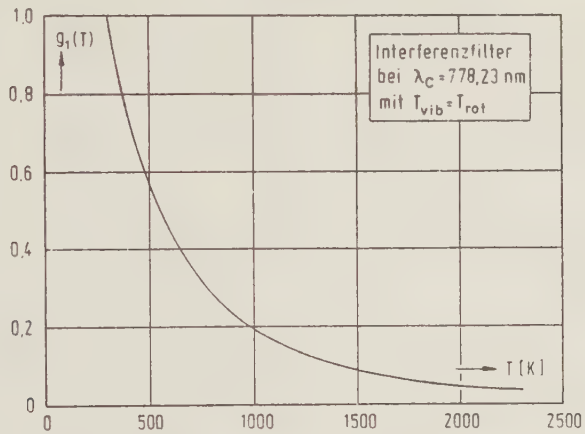
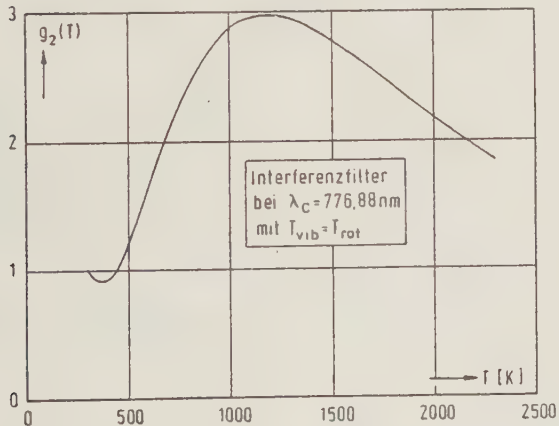


Abb.25.b:



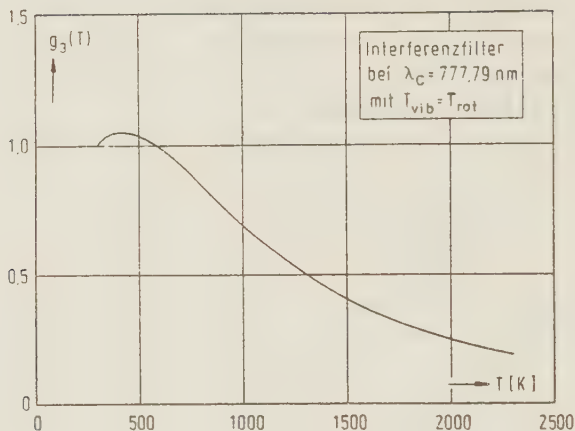


Abb.25.c:

Die zur Temperaturbestimmung notwendigen Funktionen $g(T_{vib})$ und $g(T_{rot})$ wurden ebenfalls berechnet und sind in Abb.26 und Abb.27 dargestellt. Die durchgezogenen Linien gelten für den Fall, daß Vibrations- und Rotationstemperaturen im Gleichgewicht stehen. Die unterbrochenen Linien geben die Abhängigkeit von der Vibrationstemperatur bei konstanter Rotationstemperatur wieder. Bei der Filterkombination 777,79 nm/778,23 nm konnte also für den Bereich von 900 K-1900 K tatsächlich eine von der Vibrationstemperatur unabhängige Bestimmung der Rotationstemperatur erreicht werden.

Das in Kap.III.2. beschriebene Auswertverfahren kann also hier angewendet werden.

Die Aufbaukonstanten k_1 , k_2 und k_3 aus Gleichung (II.28) wurden an jedem Meßtag am Beginn und Ende einer Meßreihe durch Eichmessungen in Umgebungsluft ($T_o = 297$ K, $c_{O_2} = 21\%$) neu ermittelt. Dies war notwendig, da man von Tag zu Tag leichte Abweichungen in der Kalibrierung infolge der "Tagesform" der Photomultiplier (Alterung, Schwankungen der Raumtemperatur) feststellen konnte.

Die geringe Empfindlichkeit der Filterkombination I_{p3}/I_{p1} bei höheren Temperaturen (s.Abb.26) erforderte anders als die Kombination I_{p2}/I_{p1} zusätzlich eine Kalibrierung der Rotationstemperatur in einem ausgewählten stabilen Flammenpunkt, dessen Temperatur durch die Vergleichsmessungen genau bekannt war.

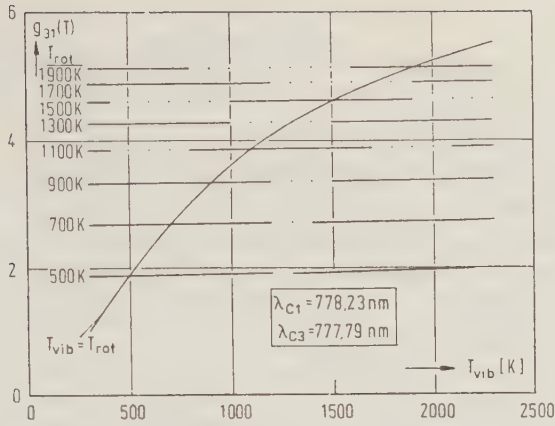


Abb.26: Eichkurve zur Bestimmung der Rotationstemperatur. Der Einfluß der Vibrationstemperatur ist im Bereich von 700 K – 1900 K im Rahmen der Meßgenauigkeit vernachlässigbar (eingezeichnete Gerade).

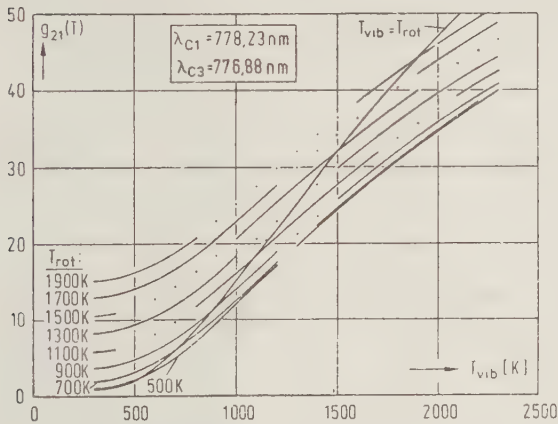


Abb.27: Eichkurven zur Bestimmung der Vibrationstemperatur in Abhängigkeit von der Rotationstemperatur.

Durch die genügende Empfindlichkeit der Registrieroptik konnten im Gegensatz zu früheren Arbeiten alle drei Intensitäten I_{p1} , I_{p2} und I_{p3} im Q-Zweig bei Raumtemperatur registriert werden. Dadurch erübrigte es sich prinzipiell, die Transmission der restlichen Komponenten der Registrieroptik zu bestimmen. Das gleiche gilt für die Bestimmung der Quantenausbeute der verschiedenen Photomultiplier und deren Verstärkung. Andernfalls wäre dies notwendig gewesen, um die bei Umgebungsbedingungen nicht kalibrierbaren Registrierzweige über Gleichung (II.29) nacheichen zu können.

Um die Fehlerabschätzung für die O_2 -Konzentrations- und Temperaturbestimmung zu erleichtern, wurden die Aufbaugrößen trotzdem ermittelt. Dazu wurde die kalibrierte Wolframlampe in das beobachtete Untersuchungsvolumen plaziert und die Signale der entsprechenden Photomultiplier gemessen. Anschließend wurden die Röhren gegeneinander vertauscht.

Aus dem Verhältnis der Intensitäten konnte unter Berücksichtigung der Strahlungscharakteristik der Lampe bei der Eichtemperatur von $T_S = 2321 \text{ K}$ die wellenlängenabhängige Quantenausbeute der Photomultiplier bestimmt werden. Erwartungsgemäß zeigte sich innerhalb der Meßgenauigkeit im Bereich des Stokes'schen O_2 -Q-Zweiges keine Änderung der Quantenausbeute. Die Verstärkung der Photomultiplier als Funktion der Hochspannung war mit diesem Versuchsaufbau bereits vor Beginn der Eichprozeduren festgestellt und den Anforderungen der Ramanmessungen angepaßt worden.

Durch Einfügen der einzelnen optischen Komponenten wurde deren Transmission bestimmt. Sie betrug für den Rotfilter RG 715 $Tr_{RG} = 80\pm 2\%$, und für den Polarisationsfilter $Tr_{Pol} = 66\%$. Die Transmission der vergüteten Achromate und des Strahlteilerwürfels kann nach Herstellerangaben mit $Tr_{Glas} = 98\%$ je Oberfläche angenommen werden.

V.2. Konzentrations- und Temperaturbestimmung
mit der gepulsten Ramanmessung

Mit dem experimentellen Aufbau aus Kap.IV. wurde über die gepulste Ramanstreuung zunächst die in Kap.IV.3.3. beschriebene $\text{CH}_4/\text{Luft}/\text{N}_2$ -Flamme vermessen, um die Möglichkeit der gleichzeitigen Bestimmung von Vibrations- und Rotationstemperatur sowie der O_2 -Konzentration zu erproben und eventuelle Nichtgleichgewichte in den Besetzungsdichten aufzuspüren. Die untersuchte Flamme und die genaue Lage der Reaktionsfront ist in der Fotomontage (Abb.28) abgebildet.

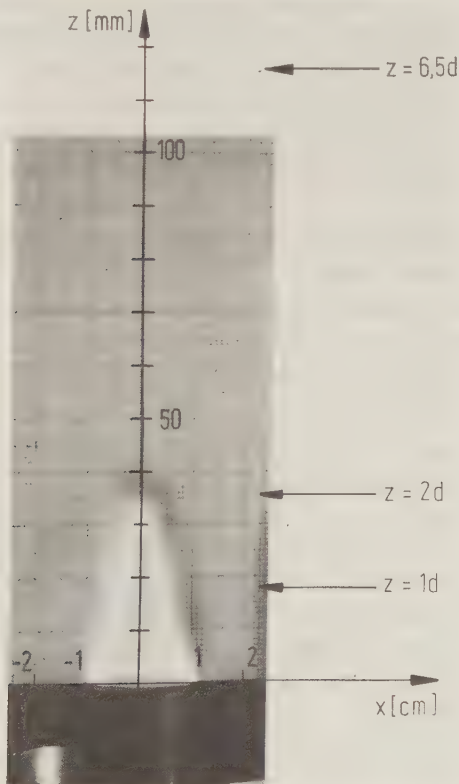


Abb.28: Untersuchte vorgemischte $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Flamme und skizzierte Höhenlagen der gemessenen radialen Konzentrations- und Temperaturprofile

Die Flammenspitze liegt bei der Höhe von $z = 34$ mm. Die Dicke der intensiv blaugefärbten Leuchtzone ist ca. 1 mm. Es wurde während verschiedener Meßkampagnen mehrfach ein axiales und drei verschiedene radiale Konzentrations- und Temperaturprofile aufgenommen.

Die Höhenlagen der radialen Profile sind in Abb.28 eingezeichnet. Diese Profile können als typische Querschnitte für die Vorwärm-, die Reaktions- und die Nachreaktionszone sowie für den Bereich in der Flammenspitze betrachtet werden.

Um Meßfehler durch die Einflüsse der Tagesform der einzelnen Registrierzweige zu vermeiden, wurde nach Möglichkeit jeweils ein gesamtes Profil an einem einzigen Meßtag aufgenommen. Aus dem gleichen Grund wurden sofort vor und nach jeder Meßreihe Eichmessungen in Umgebungsluft zur Bestimmung der Aufbaukalibrierungskonstanten k_i durchgeführt, wie dies in Kap.V.1. beschrieben wurde. Während der Messungen wurden die eingestellten Volumenströme der Flammengase überwacht und über x-t-Schreiber aufgezeichnet. Ebenso wurde für jede Meßreihe die Raumtemperatur zur Korrektur der Filtercharakteristiken festgestellt.

Ein typisches Meßsignal, wie es durch den Transientenrecorder bei geringer Falschlichtbelastung registriert wird, ist in Abb.29 dargestellt. Das Spannungssignal hat die Form einer abklingenden Exponentialfunktion

$$U = U_0 \cdot e^{-t/\tau}$$

U_0 : Amplitude

τ : Abklingkonstante

da die Ladung, die durch die elektro-optische Signalumsetzung erzeugt wird, über einen Lastwiderstand abfließt. Die Amplitude der Spannung ist nach Gleichung (II.29) ein Maß für die induzierte Ramanintensität. Die durchgezogene Linie in Abb.29 repräsentiert die Intensität des O_2 -Übergangs I_{p1} (s. Abb.11) und die unterbrochene Linie die Intensität bei I_{p2} ($1+2$ -Übergang).

Bei einer exakten Auswertung hätte man für jeden einzelnen Laserpuls aus den registrierten Intensitäten nach dem in Kap.III.2. beschriebenen Verfahren zunächst die Rotationstemperatur, dann die Vibrationstemperatur und anschließend nach Kap.II.3. die

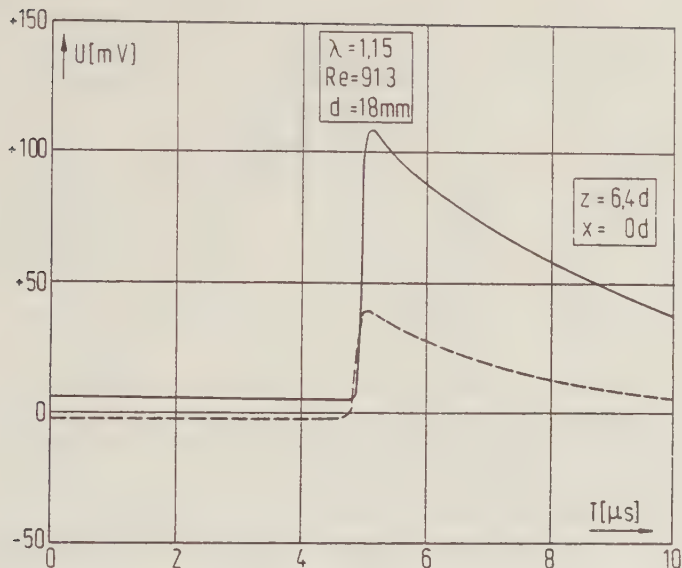


Abb.29: Meßsignal bei geringer Falschlichtbelastung

O_2 -Konzentration ermitteln müssen. Wegen der nichtlinearen Korrekturfaktoren $g_i(T)$ darf erst nach dieser Auswertung über alle Temperatur- und Konzentrationswerte eines Meßpunktes gemittelt werden.

Im Bereich der Reaktionszone zeigte es sich jedoch, daß man die Einzelpulse infolge des hohen Falschlichtuntergrundes häufig nicht mehr identifizieren und auswerten konnte. Die einzelnen Photonen aus dem Emissionsleuchten der Flamme erzeugten im Oszillogramm (Abb.30) einen ganzen Zug von Exponentialfunktionen.

Dies machte eine Falschlichtkorrektur unbedingt erforderlich.

Zu diesem Zweck waren hinter dem Interferenzfilter in den Teilstrahlengängen einer Registrierseite Polarisationsfilter mit unterschiedlicher Orientierung eingebaut.

Das Ramanstreulicht ist stark polarisiert, wobei das Depolarisationsverhältnis aus der theoretischen Berechnung des Korrekturfaktors $g(T)$ bekannt ist:

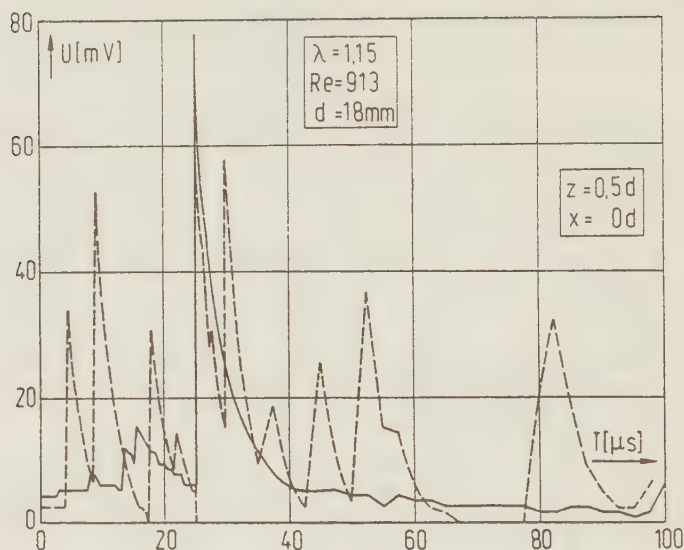


Abb.30: Signal eines Einzelpulses bei mittlerer Falschlichtbelastung

$$\text{Gl. (V.2.a)} \quad \rho = \frac{I_{R||}}{I_{R\perp}}$$

Index R : Ramanintensität

Index || : Polarisationskomponente parallel zur Streuebene

Index $\perp$: Polarisationskomponente senkrecht zur StreuebeneDas Falschlicht I_F ist hingegen unpolarisiert.

$$\text{Gl. (V.2.b)} \quad \frac{I_{F||}}{I_{F\perp}} = 1$$

Index F : Falschlichtintensität

Aus den registrierten Intensitäten I_g der Teilstrahlengänge

$$\text{Gl. (V.3.a)} \quad I_{g\perp} = I_{R\perp} + I_{F\perp}$$

$$\text{Gl. (V.3.b)} \quad I_{g||} = I_{R||} + I_{F||}$$

kann dann das Falschlicht ermittelt werden:

$$\text{Gl. (V.4)} \quad I_{F\perp} = \frac{I_{g||} - \rho \cdot I_{g\perp}}{1 - \rho}$$

Für alle drei registrierten Ramanintensitäten I_{p1} , I_{p2} und I_{p3} kann damit eine Falschlichtkorrektur vorgenommen werden:

$$\text{Gl. (V.5)} \quad I_{Ri} = I_{g\perp i} - I_{F\perp}$$

Es zeigte sich für die untersuchte Flamme, daß das Falschlicht zeitlich stochastisch verteilt war und im zeitlichen Mittel konstant war. Auf eine Auswertung der Intensität $I_{g||}$ konnte damit verzichtet werden, da keine zeitliche Korrelation des Falschlichts mit dem Laserpuls vorhanden war. In technischen Flammen muß diese Korrekturmethode jedoch immer angewendet werden, da dort wegen der hohen Rußpartikeldichte diese Korrelation stets existiert.

Statt dessen wurde ein einfacheres Korrekturverfahren angewandt. Der zeitliche Verlauf der registrierten Intensität wurde auch vor und nach dem eigentlichen Meßsignal registriert und der gesamte Zeitverlauf über alle Schüsse eines Meßpunktes aufakkumuliert. Wegen des zeitlich konstanten Falschlichts konnte der Falschlichtanteil auf das Meßsignal extrapoliert und von diesem abgezogen werden. Abb.31 illustriert dieses Verfahren.

Anschließend wurde die Amplitude des Spannungssignals durch exponentielle Regression ermittelt. Aus dem Verhältnis der zeitlich gemittelten Intensitäten I_{p3}/I_{p1} wurde nach Gleichung (II.25) und Abb.26 die Rotationstemperatur bestimmt. Mit der Rotationstemperatur und Abb.27 ergab sich dann nach der Auswertemethode in Kap.III.2. aus dem Verhältnis I_{p2}/I_{p1} die Vibrationstemperatur. Mit diesen Temperaturwerten wurde die O_2 -Konzentration aus Gleichung (II.31) ermittelt.

Die Aufakkumulierung der Meßsignale wurde im Real-Time-Betrieb auf einem Grafikterminal kontrolliert und nach Erreichen eines stationären Wertes der Spannungsamplituden beendet. Als Abbruchkriterium galt dabei, daß die Fluktuationen der aufakkumulierten Meßwerte, die nach

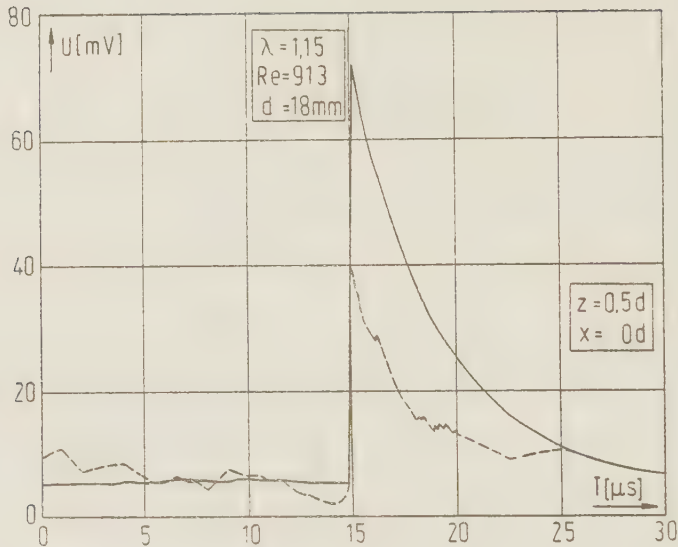


Abb.31: Akkumuliertes Meßsignal bei mittlerer Falschlichtbelastung

jeweils 10 Schüssen überprüft wurden, eine vorgegebene Toleranz nicht mehr überschritten. Diese Toleranz wurde durch die pro Meßtag zur Verfügung stehenden Laserschüsse bei einer Pulsfrequenz des Rubinlasers von 1/25 Hz vorgegeben, wobei eine Meßreihe innerhalb eines Tages abgeschlossen werden sollte (s.o.). Eine ausreichende Genauigkeit ließ sich meist bei Umgebungsbedingungen nach 15 Schüssen und bei Flammentemperaturen und geringen Sauerstoffkonzentrationen nach ca. 60 Schüssen erzielen.

Mit dieser Aufnahmetechnik konnten auch noch Messungen bei einem Signal/Rauschverhältnis von 50% durchgeführt werden (Abb.32).

Der durch die vorgezogene zeitliche Mittelung entstandene systematische Fehler wird in Kap.VI.3. diskutiert.

In Abb.33 ist das gemessene axiale Konzentrations- und Temperaturprofil der untersuchten Methanflamme dargestellt. Das axiale Profil wurde mehrfach an verschiedenen Meßtagen aufgenommen.

In der Reaktions- und Nachreaktionszone läßt sich innerhalb der Meßgenauigkeit eine gute Übereinstimmung zwischen Vibrations- und

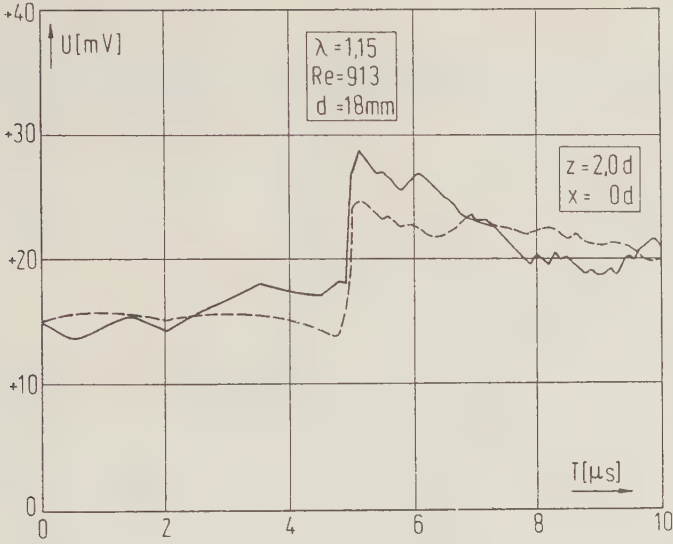


Abb.32: Akkumuliertes Meßsignal bei hoher Falschlichtbelastung

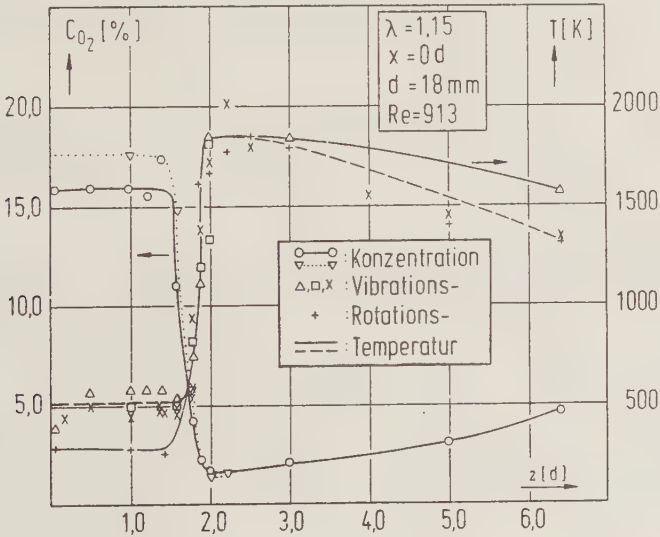


Abb.33: Axiales Profil der O_2 -Konzentration, Vibrations- und Rotations-temperatur in der untersuchten laminaren Vormischflamme

Rotationstemperatur feststellen, wenn man nur die Meßpunkte eines Meßtages betrachtet. Lediglich in der Vorwärmzone sind Diskrepanzen zwischen Rotationstemperatur und Vibrationstemperatur erkennbar. Die Vibrationstemperatur ist um 150-300 K deutlich überhöht. Die gemessene Rotationstemperatur stimmt hingegen gut mit der dort erwarteten Temperatur überein. Dies läßt sich trotz der schlechten Meßgenauigkeit der Vibrationstemperatur bei niedrigen Temperaturen (s. Kap.II.2) nur durch einen systematischen Fehler erklären.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse innerhalb der Reaktionszone ist sehr gut. Die großen Abweichungen in den weiter entfernten Teilen der Nachreaktionszone sind auf eine Dejustierung des Meßtisches zurückzuführen, durch die nicht mehr in Achsenmitte, sondern zunehmend in den kälteren Profilflanken des Abgasstrahls gemessen wurde. Die große Ungenauigkeit bei der Temperaturbestimmung bei kleinen Temperaturen führt zu größeren Fehlern bei den Konzentrationswerten in der Vorreaktionszone. Außerhalb dieses Bereichs ist die Reproduzierbarkeit der Konzentrationsmessung jedoch hervorragend. Der O_2 -Gehalt des unverbrannten Gases wurde je nach Meßtag zu 16% bzw. 17,5% bestimmt. Dies ergibt einen Fehler gegenüber den eingestellten Volumenströmen von maximal 6,5%. Der Unterschied im Sauerstoffüberschuß kurz hinter der Reaktionszone bei 2-3d betrug an verschiedenen Meßtagen lediglich 0,26% O_2 .

Der starke Abfall der O_2 -Konzentration und der rasche Anstieg der Temperatur unterhalb von 2d beweisen ebenso wie die dahinterliegenden geringen Gradienten in Strömungsrichtung das Vorliegen einer laminaren Flammenfront.

In Abb.34 sind die Temperaturprofile bei $z = 1d$ und $z = 2d$ zusammen dargestellt. Innerhalb der Meßgenauigkeit, die sich in den Bereichen mit hohem Untergrundleuchten der Flamme spürbar verschlechtert, waren keine Diskrepanzen zwischen Vibrations- und Rotationstemperatur zu erkennen. Innerhalb des Flammenkegels liegen jedoch ebenso wie beim axialen Profil die Werte der Vibrationstemperatur zu hoch. Das Absinken der Temperatur im Bereich der Flammenspitze bei $z = 2d$, $x = 0d$ ist durch eine kurzfristige Verlängerung der Flammenfront über 2d hinaus zu erklären und hatte seine Ursache in der Steuerungstoleranz der Gasmischanlage.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß Nichtgleichgewichte in den

Molekülbesetzungen bzw. den Temperaturen über die gepulste Ramanstreuung im Bereich der Reaktionsfront und danach nicht bestätigt werden können.

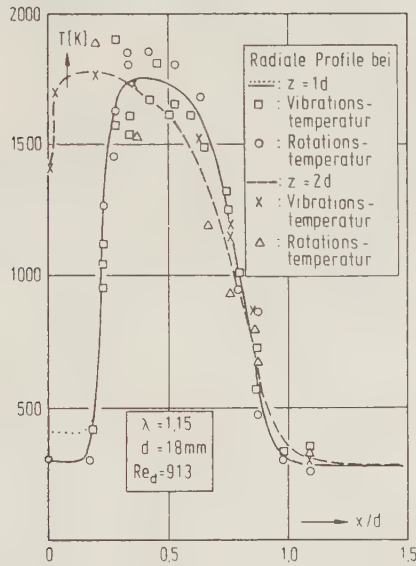


Abb.34: Radiale Profile der Vibrations- und Rotationstemperaturen bei $z = 1d$ und $z = 2d$ (gemessen mit der gepulsten Ramanstreuung)

V.3. Vergleichende Meßverfahren

Obwohl Abweichungen von der Boltzmannverteilung in den Vibrationsniveaus bei den geschilderten gepulsten Ramanmessungen nicht beobachtet wurden, können andere systematische Fehler die prinzipielle Anwendung der Ramanstreuung in Frage stellen. Insbesondere gilt dies, da Diskrepanzen zwischen Rotations- und Vibrationstemperatur in der Vorwärmzone festgestellt wurden.

Um diese Fragen zu untersuchen, wurden mit mechanischen und optischen Verfahren lokal aufgelöste Messungen an der bereits untersuchten Flamme unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Gleichzeitig läßt sich damit die Verlässlichkeit und Genauigkeit des angewandten Meßprinzips (gepulste Ramanstreuung) überprüfen. Die Meßergebnisse der verschiedenen Methoden werden im Anschluß an deren Beschreibung in Kap.V.4. zusammenfassend dargestellt.

V.3.1. Mechanische Sonden

Da mechanische Sonden die am häufigsten verwendeten und erprobten Meßverfahren bei Verbrennungsuntersuchungen sind, wurde auch hier eine Thermoelementsonde zur Temperaturmessung und eine Absaugsonde zur Konzentrationsbestimmung benutzt. Die durch die Anwesenheit der Sonden hervorgerufenen Störungen im Strömungs- und Reaktionsfeld sind in Abb.1 (hier durch die Absaugsonde) illustriert. Der Staupunkt vor den Sonden führt zu einer zusätzlichen Stabilisierungszone vor der eigentlichen Reaktionszone, so daß bei Messungen im Flammenkegel die Flammenfront entgegen der Strömungsrichtung vorgezogen wird.

Da die Sonden also als zusätzliche Flammenhalter fungieren, ist in diesem Bereich die Aussagekraft der Ergebnisse stark eingeschränkt. Außerdem konnten aus Unkenntnis des örtlichen Strömungsfeldes sowie konstruktiven Gründen meistens die Sonden nicht in der optimalen geometrischen Anordnung (Sondenhalter möglichst parallel zu den Stromlinien) eingesetzt werden. Dies führte wegen des Anstellwinkels

der Sonde zu einem Strömungsversatz von der Achsenmitte weg, was eine scheinbare Verschiebung des Meßpunktes in die entgegengesetzte Richtung zur Folge hatte. Soweit es möglich war, wurde dies bei der Auswertung der Messungen berücksichtigt.

V.3.1.1. Konzentrationsmessung mit der Absaugsonde

Wegen der Hitze- und Korrosionsbeständigkeit besteht die Absaugsonde aus einem ca. 80 mm langen Keramikröhrchen, mit dem die Flammgase über eine Membranpumpe abgesaugt werden. Die O_2 -Konzentration der trockenen Flammgase, die in einem Kondensatabscheider abkühlen, wird über einen thermomagnetischen Sauerstoffanalysator vom Typ Magnos 2T bestimmt. Dazu wird die paramagnetische Eigenschaft des Sauerstoffs ausgenutzt, indem die Verstimmung eines Regelkreises durch die Anwesenheit von Sauerstoff in einem Magnetfeld gemessen wird. Die Zeitkonstante der Meßanordnung lag in der Größenordnung von 1 min. Die nichtlineare Empfindlichkeitskurve des Gerätes macht die Kalibrierung an Eichgasen mit wohldefinierten Konzentrationen notwendig.

Neben der beschriebenen Störung der Flamme treten weitere systematische Fehler durch Nachreaktionen in den Zuleitungen und die Ausscheidung des Wasserdampfes aus den feuchten Flammgasen auf. Für die Korrektur des zuletzt genannten Fehlers wurde ein Reaktions- und Durchmischungsmodell für die Umrechnung der in den trockenen Gasen gemessenen O_2 -Konzentration auf die realen Werte in den feuchten Flammgasen aufgestellt (s. Anhang). Dabei wurde vorausgesetzt, daß die CO - und NO_x -Konzentrationen in der Nachreaktionszone vernachlässigt werden können. Außerdem wird äquimolare Diffusion für die H_2O -Moleküle und den Luftsauerstoff angenommen.

Da infolge der hohen Flammentemperaturen die Sonde glühte, war die Messung von zündfähigen Gemischen, z.B. vor und zu Beginn der Reaktionszone, nicht möglich. Stattdessen wurde der Methananteil im Gasgemisch entsprechend durch ein Inertgas ersetzt, um Meßwerte an der Brennermündung zu erhalten.

V.3.1.2. Temperaturmessung mit der Thermoelementsonde

Zur Temperaturbestimmung wurde auch die Thermoelementsonde eingesetzt, die bei Flammenuntersuchungen bisher am häufigsten verwendet wird. Sie besteht aus einem Pt-Rh-Draht mit einer Dicke von 100 μm und besitzt eine Thermoperle von 500 μm . Da die Anordnung eine Lebensdauer von über 6 Stunden hatte, wurde auf eine Ummantelung des Drahtes mit Al_2O_3 verzichtet, obwohl damit der Ablauf von chemischen Reaktionen an der Sondenoberfläche ermöglicht wurde. Da die Flamme jedoch im oxidierenden Bereich gefahren wurde, ist die diesbezüglich wahrscheinlichste systematische Fehlerquelle - die Reaktionswärme durch die Einlagerung von H_2 und die damit verbundene "Alterung" der Sonde - vernachlässigbar.

Der größtmögliche Meßfehler wird durch die Strahlungskühlung der weißglühenden Sonde hervorgerufen. Die dadurch notwendige Temperaturkorrektur ist für eine freibrennende Laborflamme nicht ganz unproblematisch. Das geht auch aus der Veröffentlichung /109/ von 1975 hervor. Der zu berechnende Temperaturunterschied ergibt sich aus der Energiebilanz an der Sonde.

Zur Berechnung des Anteils des konvektiven Wärmeübergangs zwischen Thermoelement und Flammengasen muß die Nusseltzahl bestimmt werden. Leider sind dafür in der Literatur sehr unterschiedliche Gesetzmäßigkeiten aufgeführt. Eine kurze Übersicht über diese Beziehungen und die daraus hergeleiteten Korrekturverfahren ist in /21/ zu finden.

Da die Nu-Zahl eine Funktion der Re-Zahl ist, ist die Kenntnis des Geschwindigkeitsfeldes unbedingt erforderlich. Hier wurde, da keine experimentellen Werte vorlagen, die theoretisch berechnete Geschwindigkeitsverteilung eines isothermen, axialen Freistrahls mit vollentwickelter, laminarer Rohrströmung angenommen und damit die Temperaturkorrektur berechnet. Diese Annahme ist sicherlich nur außerhalb der Reaktionszone mit ihren großen Volumenänderungen und im Nahbereich des Freistrahls gerechtfertigt. Deshalb wurde auch nur eine Korrektur bei dem gemessenen radialen Temperaturprofil bei $z = 2d$

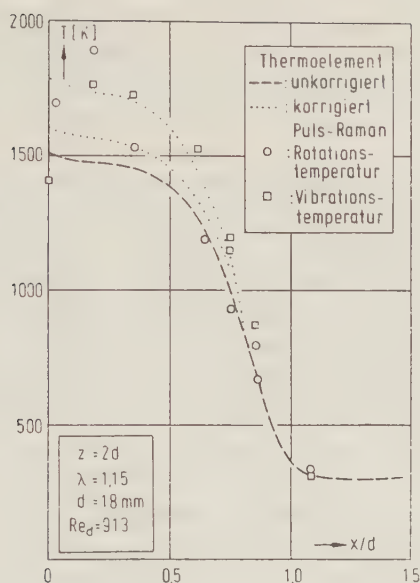


Abb.35: Mit der gepulsten Ramanstreuung und der Thermoelementsonde gemessenes Temperaturprofil bei $z = 2d$. Der Bereich der verschiedenen Korrekturen für die Thermoelementergebnisse ist durch die Punkte gekennzeichnet.

versucht. In den Hochtemperaturbereichen lagen die Temperaturkorrekturen je nach verwendeter Beziehung für die Nu-Zahl bei $\Delta T = 100\text{--}300 \text{ K}$. Die Extremwerte der Korrekturen sind in Abb.35 durch die gepunkteten Kurven gekennzeichnet. Die beste Übereinstimmung wurde mit den größeren Korrekturwerten erzielt.

Ähnlich große Differenzen wurden in [21] mit $\Delta T = 102\text{--}473 \text{ K}$ bei einer Temperatur von 1680 K festgestellt. Wegen dieser großen Unsicherheiten wurde deshalb auf weitere Korrekturen verzichtet und nur noch der qualitative Profilverlauf der Thermoelementmessungen zu den Vergleichen herangezogen.

V.3.2. Dauerstrich-Ramanstreuung

Die Dauerstrich-Ramanstreuung ist in hohem Maße dafür geeignet, die Berechnungen der synthetischen Spektren und die Temperaturmeßwerte aus der gepulsten Ramanstreuung zu überprüfen, da sie unter optimalen Bedingungen das wohl genaueste Temperaturmeßverfahren darstellt.

Für die Messungen wurde ein Dauerstrich-Argon-Ionenlaser benutzt, der auf der blauen Linie bei 488 nm 1,0-1,1 Watt leistete (s. Abb.17). Der Stokes'sche O_2 -Vibrationszweig wurde mit der Photonenzühltechnik über einen Doppelmonochromator registriert und in einem Vielkanalanalysator zwischengespeichert. Die Hochtemperaturspektren wurden i.a. in 512 Kanälen bei einem Kanalabstand von $0,2 \text{ cm}^{-1}$ gespeichert. Bei einer Aufnahmezeit von 1 sec pro Kanal waren kurz hinter der Reaktionsfront bis zu 25 Scans erforderlich. Diese zeitintensive Registriertechnik war wegen des hohen Signal/Rauschverhältnisses in der Größenordnung von 1:5 notwendig. Innerhalb der stark leuchtenden Flammenfront waren infolge der geringen Laserleistung keine Messungen möglich.

Zur Auswertung der Sauerstoffspektren wurde das Konturfitterverfahren zwischen gemessenen und theoretischen Spektren aus Kap.II.2. verwendet, wobei die synthetischen Spektren der in Kap.III. erwähnten Datenbank entnommen wurden.

In dem Fitprogramm wurde zunächst das untergrundkorrigierte, gemessene Spektrum normiert und die Wellenlängenzuordnung des Spektrenverlaufs nach der kleinsten quadratischen Abweichung optimiert. Die Temperatur wurde dann in einem interaktiven Verfahren aus dem Vergleich des gemessenen Spektrums mit den theoretischen Konturen ermittelt, wobei zur Kontrolle die Fehlersumme und Fehlerquadratsumme angezeigt wurden /91/.

Abb.36 zeigt die Verläufe des Q-Zweiges für den Bereich von 297-1700 K. Dabei stellen die Punkte das gemessene und die durchgezogene Linie das theoretische Spektrum dar. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie beweist die richtige Berechnung sowohl der Konturverläufe als auch der Temperaturkorrekturfaktoren der Interferenzfilter $g_1(T)$ für die

Abb.36: Konturverlauf des Stokes'schen Q-Zweiges von Sauerstoff für verschiedene Temperaturen. Die Punkte repräsentieren die mit der Dauerstrichramanstreuung gemessenen Spektren. Die durchgezogenen Linien stellen die entsprechenden berechneten synthetischen Spektren dar.

Abb.36.a:

$$T = 297 \text{ K}$$

$$c_{O_2} = 21\%$$

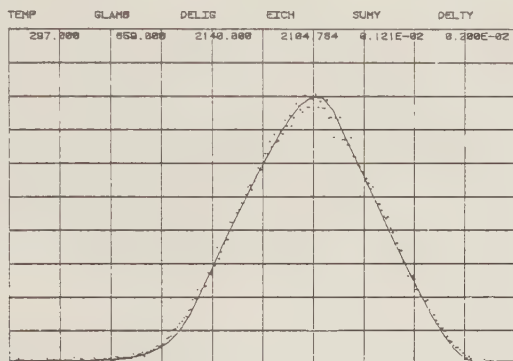


Abb.36.b:

$$T = 375 \text{ K}$$

$$c_{O_2} = 21\%$$

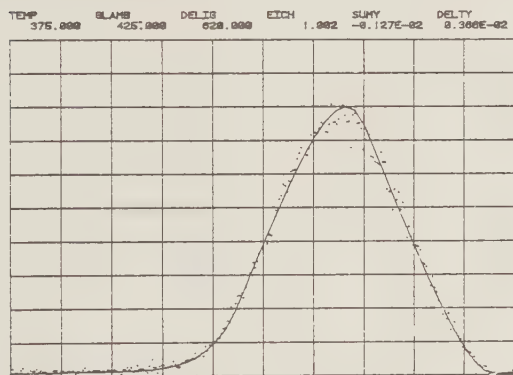


Abb.36.c:

$$T = 875 \text{ K}$$

$$c_{O_2} = 15,8\%$$

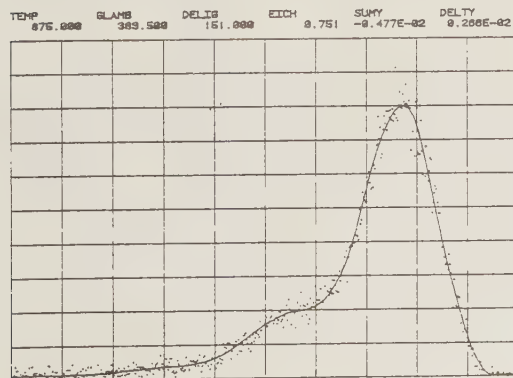


Abb.36.d:

$T = 1250 \text{ K}$

$c_{O_2} = 9,9\%$

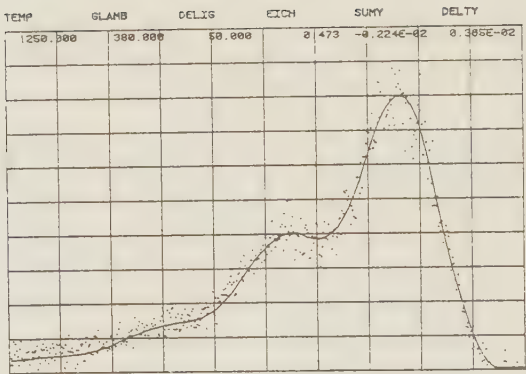


Abb.36.e

$T = 1450 \text{ K}$

$c_{O_2} = 8,8\%$

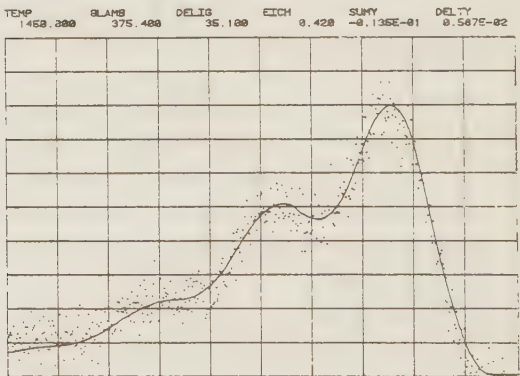
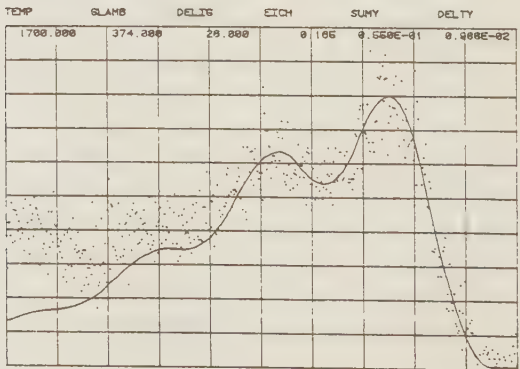


Abb.36.f:

$T = 1700 \text{ K}$

$c_{O_2} = 3,5\%$



die gepulste Ramanmessung.

Diese interaktive Fitprozedur erlaubte die zusätzliche Berücksichtigung von systematischen Fehlern, wie sie z.B. bei geringen O_2 -Konzentrationen und hohen Temperaturen in den höheren Hotband-Übergängen beobachtet wurden (s. Spektrum bei 1700 K, Abb.36). Damit ist diese Methode den in früheren Arbeiten (z.B. /33/) verwendeten überlegen, wo infolge dieser systematischen Abweichungen oft keine genauen Temperaturbestimmungen am Sauerstoff möglich waren. Es wurden hiermit auch am O_2 -Molekül Genauigkeiten von ± 25 -50 K im Bereich bis $T = 1900$ K erzielt. Außerdem erwies sich diese Meßmethode als sehr zuverlässig.

Die Konzentrationswerte erhielt man aus dem Vergleich der Normierungskonstanten mit Eichmessungen bei Umgebungsbedingungen ($T_0 = 297$ K, $c_{O_2} = 21\%$).

Eine fehlerfreie Messung war nur in der laminaren Flamme möglich, da bei der zeitlichen Mittelung weitere systematische Fehler durch Temperaturfluktuationen auftraten. Das liegt an dem nichtlinearen Verlauf des Temperaturkorrekturfaktors $g(T, \lambda)$. So konnten insbesondere in den Flanken des radialen Temperaturprofils bei $z = 6,5d$ Intensitätsfluktuationen festgestellt werden, die allein durch die Poissonstatistik nicht erklärbar waren.

Dies läßt auf Strömungsstrukturen schließen, die von der erwarteten laminaren Strömung abweichen und die zu weiteren Untersuchungen Anlaß gaben.

Da die Abweichungen im erwarteten Konturverlauf in den Hotbands auf die Interferenz zwischen O_2 - und CO_2 -Spektren zurückzuführen sind, wurde bei den kritischen Meßpunkten zusätzlich der rote Zweig des Stokes'schen Kohlendioxidspektrums aufgenommen. Diese Problematiken werden in Kap.VI. noch ausführlicher diskutiert.

Um zu Aussagen innerhalb der Reaktionszonen zu kommen, wurden außerdem noch Stickstoffspektren ausgemessen. Als Beispiel ist in Abb.37 ein gemessenes N_2 -Spektrum (Stokes'scher Q-Zweig) dargestellt.

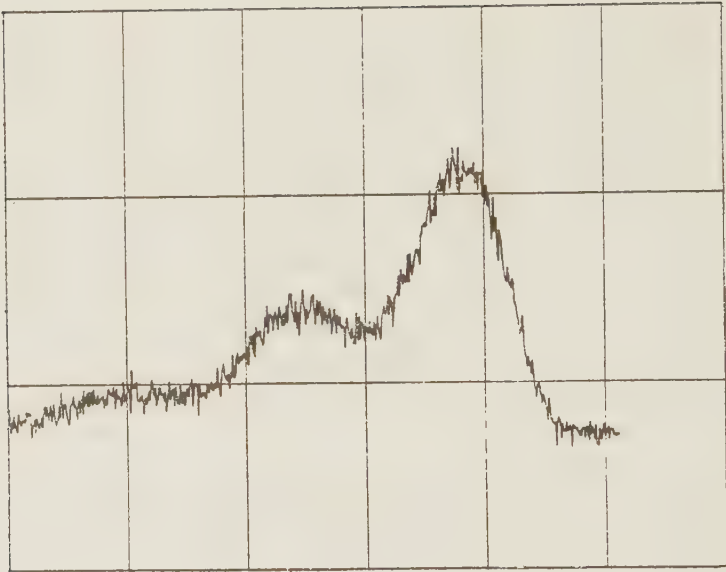


Abb.37: Gemessenes N_2 - Spektrum im Bereich des Stokes'schen Vibrationszweiges.

V.3.3. Temperaturbestimmung mit der Rayleighstreuung

Um die vermuteten Strömungsstrukturen in der Nachreaktionszone bei $z = 6,5d$ untersuchen zu können, wurde eine neuentwickelte optische Streulichttechnik angewendet [110]. Dabei wurde die konventionelle Rayleighstreuung mit der Photonenkorrelationsspektroskopie kombiniert, um nicht nur den zeitlichen Mittelwert der Temperaturen in der Flamme, sondern auch das Zeitverhalten der Fluktuationen und ihrer wichtigsten statistischen Größen zu ermitteln.

Bei der Rayleighstreuung handelt es sich um einen elastischen Streuprozess, bei dem der Energiezustand des beteiligten Moleküls keine bleibende Änderung erfährt. Damit besitzt das Streulicht die gleiche Wellenlänge wie das Laserlicht und die um Größenordnungen stärkere

Miestreuung. Auf die Unterdrückung der damit verbundenen Falschlichtquellen (z.B. Ruß- und Staubpartikel in der Flamme, Reflexionen an mechanischen und optischen Bauteilen) muß daher großer Wert gelegt werden. Die Abstrahlung des Streulichts besitzt Dipolcharakteristik.

Die Streuquerschnitte der Rayleighstreuung liegen im Schnitt um drei Größenordnungen höher als bei der Ramanstreuung und ermöglichen schon bei kleinen Laserleistungen im mW-Bereich gut auswertbare Zählraten.

Der effektive Streuquerschnitt der Flammengase setzt sich zusammen aus den Anteilen der individuellen Streuquerschnitte der verschiedenen Gaskomponenten, die mit ihren Konzentrationen gewichtet werden:

$$\text{Gl. (V.6)} \quad \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{eff}} = \sum_i c_i \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_i$$

Für die untersuchte Methanflamme ergibt sich eine Änderung des effektiven Streuquerschnitts vor und nach der Reaktionszone um nur 0,8%, die vernachlässigt werden kann. Für Flammen mit anderer, bekannter Brenngaszusammensetzung kann man die evtl. durch den Reaktionsablauf notwendig werdende Korrektur der Literaturstelle /111/ entnehmen.

Aus der Theorie folgt dann der Zusammenhang zwischen der gemessenen Rayleighintensität und der Temperatur bei isobarer Verbrennung, wobei im vorliegenden Fall der Einfluß von Druckfluktuationen vernachlässigt werden kann /110/:

$$\text{Gl. (V.7).} \quad I_{\text{Ray}}(t) = \frac{K}{T(t)} \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{eff}}$$

Aus der gemessenen Autokorrelationsfunktion (AKF) der Rayleighintensität läßt sich die spektrale Dichte (Spektrum) der Temperaturfluktuationen bestimmen. Aus der meßbaren Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung (PDF) der Zählrate erhält man dann die ersten vier zentralen Momente (RMS-Wert, Skewness, Kurtosis) für die PDF der Fluktuationen. Über einen Korrelator wurden die AKF und die PDF in der untersuchten Flamme bei $z = 6,5d$ sowie innerhalb der Reaktionsfront aufgenommen. Daraus wurden das Spektrum der Fluktuationsfrequenzen und die Temperatur-RMS-Werte errechnet. Als Anregungslichtquelle diente wieder der Ar^+ -Laser, von dessen 700mW -

Ausgangsleistung jedoch nur wenige Prozent ausgenutzt wurden. Eine Beschreibung des typischen und sehr einfachen Meßaufbaus und der Auswertetechnik befindet sich im Anhang und in /106,110,90/.

Die Aufnahme und Auswertung eines Meßpunktes dauerte nur ca. 4 min. Mit dem verwendeten Aufbau wurde eine maximale Raumauflösung von $2 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$ und eine Zeitauflösung von $\geq 20 \text{ KHz}$ erreicht. Der Einfluß der Poissonstatistik auf die Temperaturmittelwerte war mit einem statistischen Fehler von 0,3% sehr gering.

Um einen konstanten effektiven Streuquerschnitt über den gesamten Strömungsquerschnitt beizubehalten, wurde der coaxialen Außenströmung der entsprechende Prozentsatz CO_2 beigemischt.

Das mit der Rayleighstreuung bei $z = 6,5d$ gemessene Temperaturprofil der Mittel- und RMS-Werte zeigt Abb.38.

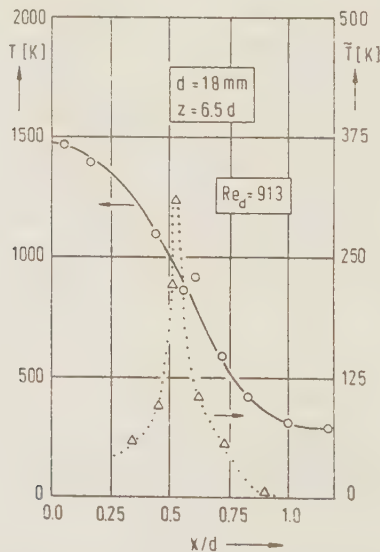


Abb.38: Gemessene radiale Profile des Mittelwertes $\bar{T}$ und RMS-Wertes $\tilde{T}$ der Temperatur bei $z = 6,5 d$.

Man erkennt tatsächlich große Temperaturfluktuationen mit einem Maximum von $\tilde{T} = 313,9 \text{ K}$ bei der Halbwertsbreite des Profils. Das Zeitverhalten der Fluktuationen war ausnahmsweise wegen ihrer kleinen Frequenz

direkt beobachtbar. Der in Abb.39 aufgetragene zeitliche Intensitätsverlauf mit

$$I_{\text{Ray}}(t) \sim \frac{1}{T(t)}$$

enthüllt eine kohärente Struktur, die sich rhythmisch verstärkt und wieder abbricht. Die Fouriertransformierte der gemessenen AKF (Abb.40) an dieser Stelle ergibt die spektrale Verteilung dieser Struktur (Abb.41). Neben dem turbulenten Untergrund aus der Umgebung ist der Peak der geordneten Struktur mit einer wahrscheinlichsten Frequenz von 15,9 Hz gut erkennbar.

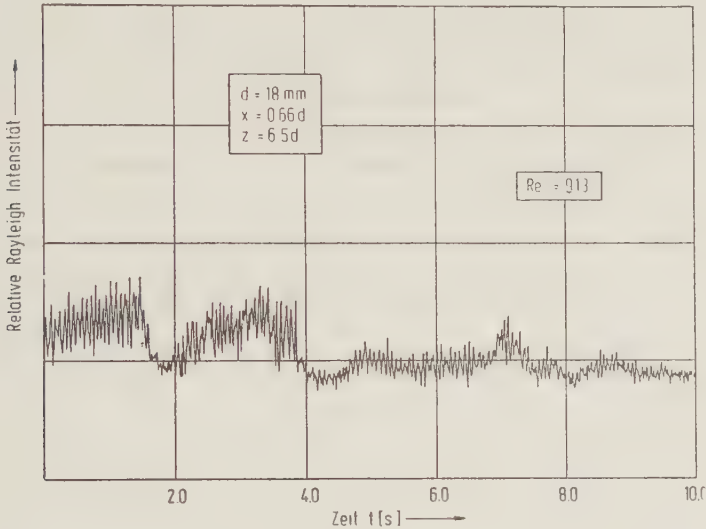


Abb.39: Zeitverlauf der gemessenen Rayleighintensität

Da die Ramanmeßtechnik wegen der vorgezogenen zeitlichen Mittelung der Intensitäten systematische Fehler enthält, die wegen der fehlenden Identifikation der Einzelpulse nicht experimentell überprüft werden können, wurden weitere Rayleighmessungen im axialen Verlauf und im radialen Profil bei $z = 1d$ ausgeführt. Aus den so ermittelten Aussagen über die Temperaturfluktuationen lassen sich dann die verursachten

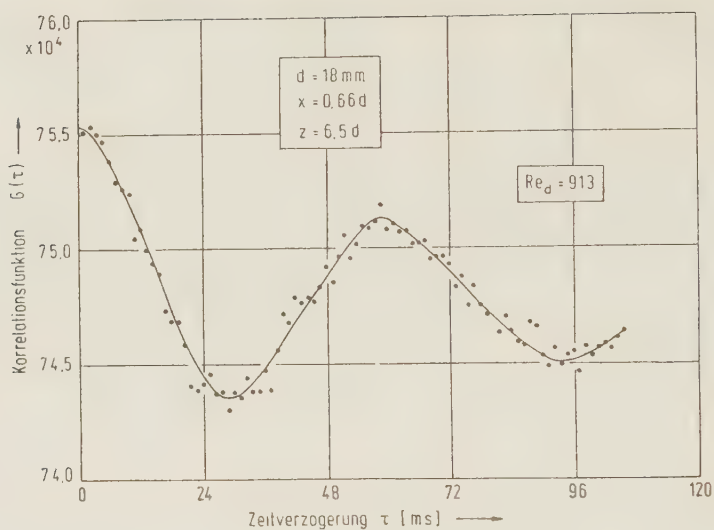


Abb.40: An der gleichen Position wie in Abb.39 gemessene Intensitätsautokorrelationsfunktion

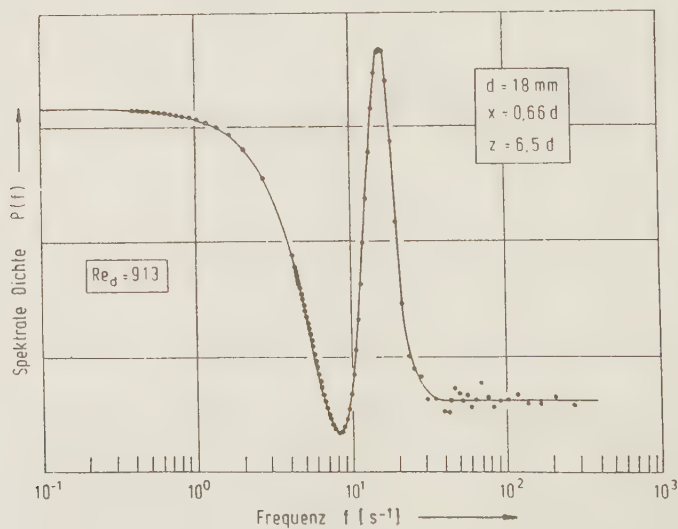


Abb.41: Spektrale Dichte der Fluktuationen, die aus der Autokorrelationsfunktion in Abb.40 berechnet wurde.

systematischen Fehler in der Ramanstreuung quantitativ nachvollziehen.

Es zeigte sich anhand der gemessenen AKF, daß die Reaktionsfront Fluktuationen aufgrund des turbulenten Untergrunds aus der Umgebungsluft besaß. Die Störungen konnten leider durch die Abdeckhaube und die koaxiale Außenströmung nicht ganz abgeschirmt werden. Das Spektrum der Fluktuationen war aus diesem Grund eine Gaußverteilung und besaß eine Halbwertsbreite von 1,9 Hz. Der maximale RMS-Wert innerhalb der Flammenfront wurde mit $\tilde{T} = 135 \text{ K}$ gemessen, wobei die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion in dieser Region eine leicht bimodale Verteilung aufwies. Diese Fluktuationen führten zu einer scheinbaren Verdickung der Reaktionszone, so daß diese in den Konzentrations- und Temperaturprofilen dicker erscheint, als dies die Theorie vorhersagt.

Außerhalb der Reaktionszone waren Fluktuationen nicht meßbar, abgesehen von kleinen Störungen in der Durchmischungszone zwischen Abgasstrahl und koaxialer Stabilisierungsströmung. Die Flamme kann also trotzdem als laminar angesehen werden.

Der Einfluß von Miestreuern kann durch ihr gegenüber den Temperaturfluktuationen sehr unterschiedliches Zeitverhalten aus der AKF separiert und abgeschätzt werden, so daß die Bedingung einer sauberen Flamme ohne Rußpartikel für die angewandte Rayleighstreulichttechnik nicht mehr notwendig ist. Die Partikelbeladung der untersuchten Flamme war jedoch sehr gering und vernachlässigbar.

V.4. Ergebnisse der Vergleichsmessungen

Einige Beispiele für die Vergleichsmessungen sind in den Abbildungen 42-46 dargestellt.

In der Nachreaktionszone mit ihrer geringen Falschlichtbelastung zeigt das radiale Profil in der Höhe $z = 6,5d$ (Abb.42) eine gute Übereinstimmung der optischen Streulichtverfahren. Das Profil besitzt bei einer Maximaltemperatur von $T = 1500$ K eine Halbwertsbreite von $x_{1/2}/d = 0,55$. Bei einer hohen Falschlichtbelastung und geringer Sauerstoffkonzentration nahe der Flammenfront bei $z = 1d$ wird das radiale Temperaturprofil in Abb.43 durch die große Streuung der Puls-Ramanwerte charakterisiert. Innerhalb der Meßgenauigkeit zeigt sich jedoch eine Übereinstimmung mit den anderen optischen Methoden. Wie bei $z = 6,5d$ ist auch der qualitative Vergleich der Profile mit den Thermoelementmessungen zufriedenstellend. Man sieht in Zusammenhang mit

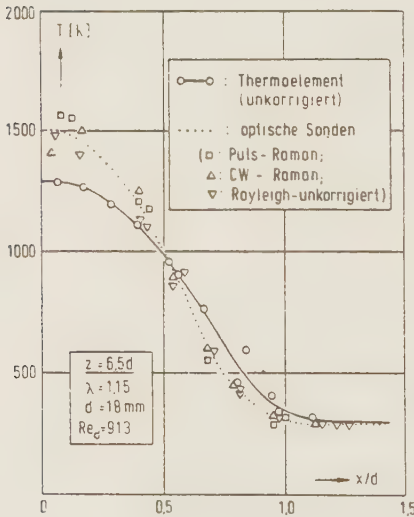


Abb.42: Mit verschiedenen Meßmethoden gemessene radiale Temperaturprofile in der Nachreaktionszone

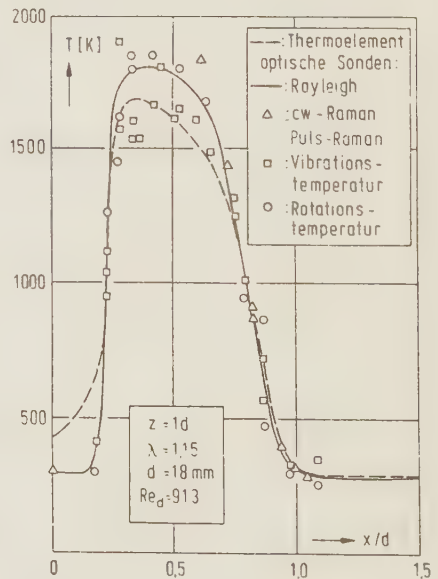


Abb.43: Mit verschiedenen Meßverfahren gemessene radiale Temperaturprofile innerhalb der Reaktionsfront

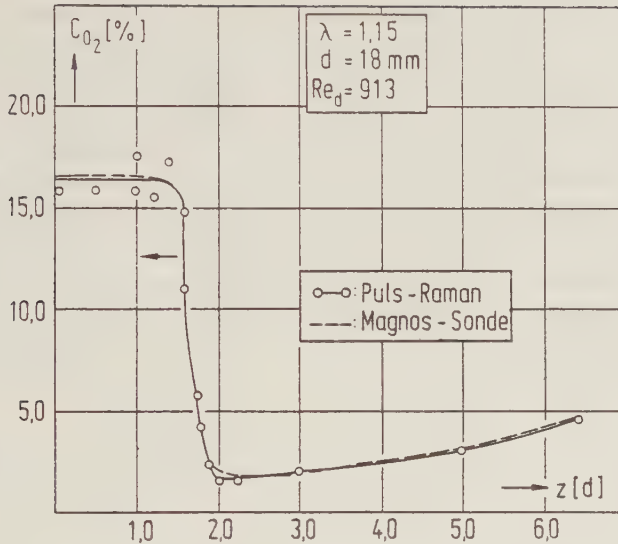


Abb.44: Mit der gepulsten Ramanstreuung und der Absaugsonde gemessene axiale O_2 -Konzentrationsprofile in der vorge-mischten Methanflamme

Abb.34, daß innerhalb des Flammenkegels tatsächlich die Rotationstemperaturen aus der gepulsten Ramanstreuung die richtigen Werte darstellen, während die Vibrationswerte fehlerhaft sind.

Als mittlere, maximale Temperatur hinter der Reaktionsfront wurde $\bar{T} = 1820 \text{ K}$ gemessen. Bei einer Halbwertsbreite von $x_{1/2}/d = 0,77$ in Abb.43 erkennt man eine Verdickung der Durchmischungszone mit der Außenströmung, die man auch bei teilvorgemischten Flammen in der bauchigen Form der Sekundärflamme wiederfindet. Die Lage der Reaktionsfront bei $x = 0,224d$ und $z = 1d$ stimmt mit dem Foto 28 überein. Die Dicke der Reaktionsfront ist mit $1,2\text{--}2 \text{ mm}$ etwas größer, was auf die festgestellten Fluktuationen in diesem Bereich zurückgeführt werden kann.

Das Bild 44 gibt das axiale Konzentrationsprofil für Sauerstoff in der Flamme wieder. In und nach der Reaktionsfront decken sich die Ergebnisse, die mit der Magnossonde und der Ramanstreuung erzielt

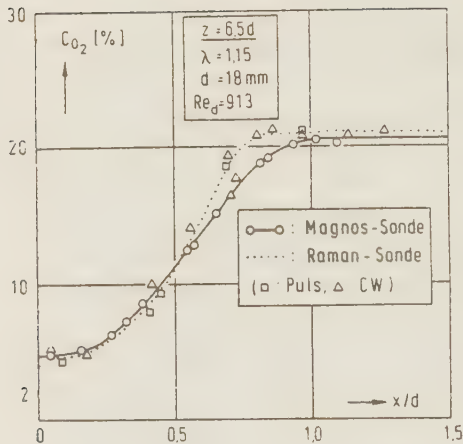


Abb.45: Mit verschiedenen Meßmethoden gemessene radiale O_2 -Konzentrationsprofile in der Nachreaktionszone

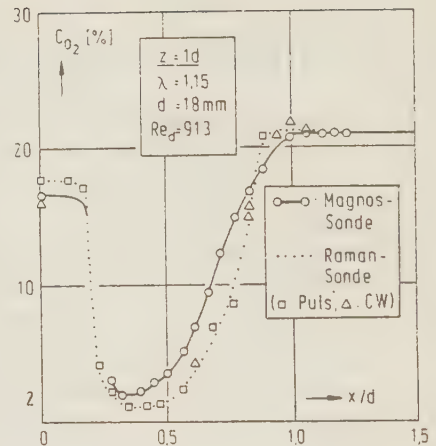


Abb.46: Mit verschiedenen Meßverfahren gemessene radiale O_2 -Konzentrationsprofile in der Reaktionszone

werden, während die Abweichungen in der Vorwärmzone für die Ramanstreuung wegen der Unsicherheit der Temperaturbestimmung erheblich größer waren.

Ebenso ist auch bei $z = 6.5d$ (Abb.45) eine hervorragende Übereinstimmung in den optischen Meßverfahren feststellbar. Das Minimum der Konzentration liegt bei $C_{O_2} = 4,6\%$, die Halbwertsbreite ebenso wie beim Temperaturprofil bei $x_{1/2} = 0,55d$. Die schlechte Raumauflösung der Magnossonde macht sich erwartungsgemäß in einem flacheren Gradienten am Strahlrand bemerkbar.

Schwierigkeiten mit der Regulierung des λ -Wertes sind in Abb.46 illustriert. So sind die Diskrepanzen in den Meßwerten der Absaugsonde nur zum Teil durch die flacheren Gradienten infolge der schlechteren Raumauflösung und durch eine Störung des Strömungsfeldes erklärbar. Sie können auch auf einer unterschiedlichen Einstellung der

Luftüberschußzahl beruhen.

Die Übereinstimmung der Werte aus den optischen Streulichtmessungen sowie die Halbwertsbreite in der Durchmischungszone bei $x = 0,78d$ und $z = 1d$ (Abb.46) mit dem Temperaturprofil zeigen die Zuverlässigkeit der Ramansonde. Eine gute Übereinstimmung findet man auch für die Lage der Reaktionsfront bei $z = 0,20d$ und ihre Dicke von 2 mm.

Die Ungenauigkeiten in der Gasmischanlage führten dazu, daß regelmäßig zu hohe λ -Werte angezeigt wurden. So wurde ein theoretischer Restsauerstoffgehalt hinter der Flamme von 2,2% anhand der Bilanzgleichung für die $\text{CH}_4\text{-O}_2$ -Reaktion berechnet, gemessen wurden jedoch in dieser Flamme nur 1,8% mit der Absaugsonde und 1,6% mit den Ramanverfahren.

VI. DISKUSSION DER MEßERGEBNISSE

VI.1. Lokale und räumliche Auflösung

Die lokale Auflösung der benutzten Ramansonde ist durch den Fokusdurchmesser des Laserstrahls gegeben. Aus der Gauß'schen Optik erhält man bei einer kastenförmigen Intensitätsverteilung im Strahl, wie sie in erster Näherung für den vorliegenden Laser gemessen wurde /75/, nach Schwiesow /112/

$$\text{Gl. (VI.1)} \quad 2 \cdot r_o = 2 \lambda_o f^* / d$$

$\lambda_o = 694,3 \text{ nm}$, Laserwellenlänge

$f^* = 400 \text{ mm}$, effektive Brennweite

$d = 58 \text{ mm}$, Durchmesser der Linse

r_o = Radius des engsten Strahlquerschnitts

Damit ergibt sich als theoretische lokale Auflösung des Systems:

$$2r_o = 9,6 \text{ } \mu\text{m}$$

Infolge der Abbildungsfehler der Linsenkombination und der Abweichungen von den idealen Symmetrieverhältnissen des Laserstrahls kann dieser Wert i.a. in der Praxis bei weitem nicht erreicht werden. Messungen ergeben lediglich eine lokale Auflösung von $2r_o \lesssim 500 \text{ } \mu\text{m}$.

Die räumliche Auflösung wird durch den Laserstrahlquerschnitt im Untersuchungsvolumen und durch die von der Registrieroptik beobachtete Länge des Laserstrahls festgelegt. Bei den üblicherweise benutzten Breiten des Meßspaltes von $b = 1\text{--}2 \text{ mm}$ wurde die Spalthöhe stets $\geq 0,5 \text{ mm}$ eingestellt. Da dieser Meßspalt die Größe des Beobachtungsvolumens der Registrieroptik begrenzt, ist damit die Raumauflösung (Untersuchungsvolumen V) der Sonde

$$\text{Gl. (VI.2)} \quad V(b) [\text{mm}^3] = 0,20 \cdot b [\text{mm}]$$

Das Untersuchungsvolumen hat dabei die Form eines Zylinders.

Bei den meisten Messungen betrug die Spaltbreite $b = 1 \text{ mm}$ und wurde nur in wenigen kritischen Fällen zur Steigerung der Intensität auf $b = 2 \text{ mm}$ erhöht. Als typische Raumauflösung der gepulsten Ramanstreuung kann damit

$$V = 0,20 \text{ mm}^3$$

betrachtet werden. Zum Vergleich sind in Tab. VI.1 die Auflösungen der anderen benutzten Meßverfahren aufgeführt.

Tab.VI.1

cw-Raman	$4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$
Puls-Raman	$0,2 \text{ mm}^3 - 1,0 \text{ mm}^3$
Thermoelement	$0,2 \text{ mm}^3$
Absaugsonde	$1,0 \text{ mm}^2 \text{ (Querschnitt)}$
Rayleigh	$2 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$

Die Geometrie des Untersuchungsvolumens führt wegen der räumlichen Mittelung der Streuintensität bei großen Temperaturgradienten zu Meßfehlern.

Liegt an einer Stelle x_0 ein Temperaturgradient von dT/dx bei einer Temperatur T_0 vor, so gilt für die gemittelten, gemessenen Intensitätsquotienten bzw. für die entsprechende Temperaturfunktion $g(T)$ der Filter

$$\text{Gl. (VI.3)} \quad \overline{g(x_0)} = \frac{1}{2\Delta x} \int_{-\Delta x}^{+\Delta x} g(T(x)) dx$$

$2\Delta x$: Abmessung des Untersuchungsvolumens in x-Richtung

Die aus $\overline{g(x_0)}$ errechnete Temperatur T_{gemessen} weicht zusätzlich wegen des nichtlinearen Verlaufs der Funktion $g(T)$ von dem wahren Temperaturwert T_0 ab. Eine numerische Integration ergibt für die Mitte der Reaktionszone im radialen Profil von $z = 1d$ bei einem mittleren

Temperaturgradienten von $dT/dx = 1000 \text{ K/mm}$ und $T = 1000 \text{ K}$ einen systematischen Fehler infolge der Nichtlinearität von

Vibrationstemperatur : $T = +5\text{K}$

Rotationstemperatur : $T = -15,3\text{K}$

Unter Berücksichtigung der Rotationssymmetrie der Flamme ergibt sich nach Stursberg /54/ ein zusätzlicher Fehler von $T = +15,3 \text{ K}$. Dies ergibt einen Gesamtfehler auf Grund der Geometrieinflüsse von $T = +20,3 \text{ K}$ für die Vibrationstemperatur. Am Rand der Reaktionszone macht sich die räumliche Integration erheblich stärker bemerkbar.

Bei dem axialen Profil erreicht der Fehler wegen der ungünstigen Geometrie des Untersuchungsvolumens sein Maximum in der Flammenspitze bei $x = 0 \text{ mm}$ und $z = 34 \text{ mm}$:

$T = 273 \text{ K}$ bei $T = 1000 \text{ K}$ für die Vibrationstemperatur

$T = 238 \text{ K}$ für die Rotationstemperatur

In allen anderen Bereichen der Flamme war der Fehler wegen geringerer Temperaturgradienten erheblich kleiner als 20 K .

VI.2. Theoretische Nachweisgrenze

Als theoretische Nachweisgrenze NWG, verknüpft mit einem Vertrauensbereich von $\pm 100\%$, wird das Produkt aus der Gasmoleküldichte N_M bei Umgebungstemperatur und der beobachteten Länge l des Laserstrahls, die ein Maß für die im vorigen Kapitel abgeschätzte Raumauflösung ist, definiert /75/:

$$\text{Gl. (VI.4)} \quad \text{NWG} \equiv (N_M \cdot l)_{300\text{K}}$$

Die Ungenauigkeit von $\pm 100\%$ entspricht dabei nach der Poissonstatistik dem Fall, daß gerade noch ein Photoelektron von dem Streulicht aus der Photomultiplierkathode ausgelöst wird. Die NWG erhält man durch Umformung der Gleichung (II.11) bzw. der Gleichung (II.29):

$$\text{Gl. (VI.5)} \quad (N_M \cdot l)_{300\text{K}} = N_{p,o} \cdot [Q_i(\lambda) \cdot \text{Tr}_R \cdot N_{L,o} \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega}(300\text{K}) \cdot \Omega \cdot \text{Tr}_{IF} \cdot g_i(T)]^{-1}$$

$N_{p,o} = 1$	: Anzahl der ausgelösten Photoelektronen
$Q_i(778\text{nm}) = 18\%$	: Quantenausbeute der verwendeten Photokathode
$\text{Tr}_R = 43,1\%$	: Transmission der Registrieroptik nach den Kalibrierungsdaten aus Kap.V.1.
$N_{L,o} = 3,85 \cdot 10^{18}$	: Anzahl der Photonen des Laserstrahls im Streuvolumen pro Puls (bei einer Energie von $E_L = h\nu_o = 1,1 \text{ J}$ bei $\lambda_o = 694,3 \text{ nm}$)
$\frac{d\sigma}{d\Omega}(300\text{K})_0 = 1,1345 \cdot 10^{-31} \frac{\text{cm}^2}{\text{sr}}$	: differentieller Ramanstreuquerschnitt
$\Omega = 0,0641 \text{ sr}$	: Raumwinkel der verwendeten Achromate
$\text{Tr}_{IF} = 39-48\%$	: maximale Transmission der verwendeten Interferenzfilter
$g_i(T)$	: Temperaturkorrekturfaktor nach Kap.V.1., s.Tab.VI.2

Die von der Linsenkombination im Anregungsstrahlengang durchgelassene Laserenergie ist dabei von den Brennweiten und Durchmessern der

verwendeten Bikonkav- (f_1, d_1) und Bikonvexlinse (f_2, d_2) abhängig /104/:

$$\text{Gl. (VI.6.a)} \quad E_L = E_0 \quad \text{für } |f_1| \geq |f^*|$$

$$\text{Gl. (VI.6.b)} \quad E_L = E_0 \cdot (f_1/f^*)^2 \quad \text{für } |f_1| \leq |f^*|,$$

wobei gilt

$$\text{Gl. (VI.6.c)} \quad f^* = 2 \cdot f_2 (d_1/d_2).$$

Durch Veränderung der Brennweite wurde damit die Laserenergie E_L im Untersuchungsvolumen bei konstanter abgegebener Laserleistung mit E_0 variiert. Die Erfahrung hat gezeigt, daß ab einer eingestrahnten Laserenergie von $E_L = 1,1 \text{ J}$ im Untersuchungsvolumen Gaszusammenbrüche induziert werden, die eine Messung unmöglich machen. Deshalb wird die NWG hier auf diese Grenzernergie bezogen. Jede Verkleinerung der lokalen Auflösung würde damit die maximal erlaubte Energie und dazu umgekehrt proportional die NWG herabsetzen.

Unter diesen Bedingungen ergibt sich für die theoretische Nachweisgrenze für Sauerstoff:

$$\text{Gl. (VI.7)} \quad (N_{O_2})_{300K} = 4,60 \cdot 10^{14} [\text{Tr}_{IF} g_1(T)]^{-1}$$

In Tabelle VI.2 sind die theoretischen NWG und die entsprechenden O_2 -Konzentrationen bei $p = 1 \text{ bar}$ und $l = 1 \text{ mm}$ für die verwendeten Filter (Abb.11) bei I_{p1} (Index 1) und I_{p2} (Index 2) aufgeführt.

Man kann also bei beiden Filtern davon ausgehen, daß bei einer Temperatur von 1800 K und einer O_2 -Konzentration von $0,8\%$ ein einzelner Laserpuls im Mittel maximal ein Photoelektron, verbunden mit einer Meßgenauigkeit von $\pm 100\%$, auslöst.

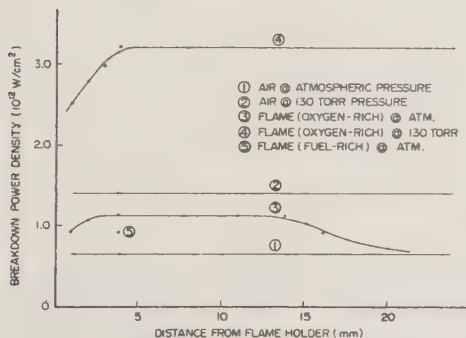
Eine Verbesserung läßt sich nur erzielen, indem die eingestrahlte Laserleistung erhöht wird. Dies ist immer bei einer Verringerung der Raumauflösung möglich. Außerdem haben Untersuchungen von Switzer et. al. /113/ gezeigt, daß die laserinduzierten Gasdurchbrüche in Flammen aufgrund der geringeren Moleküldichte erst bei höheren Laserleistungsdichten auftreten. Diesen Zusammenhang zeigt das Diagramm 47 für Umgebungs- und Flammenbedingungen bei unterschiedlichen Drücken.

Man erkennt, daß eine Erhöhung der Laserleistung um ca. 60% möglich ist. Dies würde eine Nachweisgrenze von 0,5% bei Flammenbedingungen bedeuten.

Die mit einem vergleichbaren Meßaufbau experimentell bei Umgebungsbedingungen erzielten Nachweisgrenzen sind im Anhang dargestellt.

Tab. VI.2:

T/K	300	800	1300	1800
$Tr_{IF1g_1}(T)/\%$	39	10,9	4,52	2,28
$Tr_{IF2g_2}(T)/\%$	1,0	2,46	2,94	2,43
$(N_1 \cdot l)/cm^{-2}$	$1,18 \cdot 10^{15}$	$4,23 \cdot 10^{15}$	$1,02 \cdot 10^{16}$	$2,02 \cdot 10^{16}$
$(N_2 \cdot l)/cm^{-2}$	$4,59 \cdot 10^{16}$	$1,87 \cdot 10^{16}$	$1,56 \cdot 10^{16}$	$1,90 \cdot 10^{16}$
$c_1/\%$	0,047	0,169	0,407	0,807
$c_2/\%$	1,8	0,75	0,62	0,76



- 1.) Luft bei 760 Torr
- 2.) Luft bei 130 Torr
- 3.) Flamme mit Sauerstoffüberschuß bei 760 Torr
- 4.) Flamme mit Sauerstoffüberschuß bei 130 Torr
- 5.) Flamme mit Luftmangel bei 760 Torr

Abb.47: Laserleistungsdichte im Fokus bei induzierten Gasdurchbrüchen für verschiedene Meßbedingungen aus /113/.

VI.3. Fehlerdiskussion

Da Einzelpulse bei den gepulsten Ramanmessungen nicht identifizierbar waren, sollen die auftretenden statistischen Fehler zunächst theoretisch abgeschätzt werden. Dies soll jedoch nur für die Filter, die zur Bestimmung der Vibrationstemperatur benutzt wurden, durchgeführt werden. Die Fehler bei der Bestimmung der Rotationstemperatur können analog berechnet werden.

VI.3.1. Abschätzung der statistischen Fehler

Um den statistischen Fehler über die Gesamtheit aller Pulse eines Meßpunktes abschätzen zu können, muß zunächst die Signalhöhe eines Einzelpulses berechnet werden. Nach Umformung der Gleichung (II.29) und (VI.5) folgt für die Spannungsamplitude des Meßsignal:

$$\text{Gl. (VI.8)} \quad U_i = \frac{R_L}{\tau} \cdot G \cdot e_o \cdot N_{p,o}$$

$R_L = 100 \text{ k}\Omega$: Lastwiderstand am Photomultiplier

$\tau = 26 \text{ }\mu\text{s}$: Zeitkonstante der Meßanordnung

$G = 7 \cdot 10^6$: Verstärkung in der Dynodenkette bei einer angelegten Hochspannung von 1,95 KV

$e_o = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Cb}$: Elementarladung

$N_{p,o}$: Anzahl der ausgelösten Photoelektronen nach Gleichung (VI.5)

$$\text{Gl. (VI.9)} \quad U_i = 4,35 \text{ mV} \cdot N_{p,o}$$

Als Beispiel soll für beide verwendeten Filter bei I_{p1} und I_{p2} als ungünstigster Fall der Bereich kurz hinter der Reaktionsfront diskutiert werden. Bei einer Luftzahl von $\lambda = 1,15$ ergibt sich eine Restsauerstoffkonzentration von $c = 2,25\%$ bei einer Temperatur von $T = 1800 \text{ K}$. Unter diesen Bedingungen werden im Mittel

$N_{p,0} = c [\%] / 0,8\% = 2,8$ Photoelektronen aus der Kathode ausgelöst.

Dies ergibt für einen Transientenrecorder eine Spannungsamplitude von $U_i = 12,18$ mV.

Dieser geschätzte Wert deckt sich relativ gut mit der gemessenen Spannung von 5–8 mV, wenn man die große Unsicherheit in den zugrunde gelegten Werten (insbesondere für die Verstärkung und Quantenausbeute der Photomultiplier sowie für die stark schwankende Laserleistung) berücksichtigt.

Für die vom Untergrund U_F korrigierte und mit der Laserleistung U_L normierte Ramanintensität I_{norm} gilt dann:

$$\text{Gl. (VI.10)} \quad I_{\text{norm}} = \frac{U_i [\text{mV}] - U_F [\text{mV}]}{U_L [\text{mV}]}$$

Der Fehler in der normierten Intensität läßt sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnen:

$$\text{Gl. (VI.11)} \quad \Delta I_{\text{norm}} = [(\Delta U_i / U_L)^2 + ((U_i - U_F) \cdot \Delta U_L / U_L^2)^2 + (\Delta U_F / U_L)^2]^{1/2}$$

Die Intensität und die Ursachen des Falschlichts schwankten stark von Meßpunkt zu Meßpunkt. Der Einfluß der laserinduzierten Schwarzkörperstrahlung von Rußpartikeln, eine der wesentlichsten Falschlichtquellen, wird noch an anderer Stelle (s. Kap.VI.3.2.) genauer diskutiert. Die Intensität dieser laserinduzierten Partikelstrahlung ist abhängig von der Größenverteilung der Teilchen und der Partikelbeladung der Flamme. Eine globale theoretische Abschätzung dieser Fehlerquellen ist jedoch nur schwer möglich. Bei der vorliegenden sauberen Gasflamme ist aber die Partikelbeladung sehr gering (s. nächstes Kapitel). Im folgenden soll nur der Idealfall mit vernachlässigbarem Falschlicht betrachtet werden. Diese Einschränkung ist außerhalb der stark leuchtenden Flammenfront nicht schwerwiegend.

Der Fehler in der gemessenen Spannungsamplitude wird bei geringen Intensitäten hauptsächlich durch die Poissonstatistik der optoelektronischen Signalumsetzung bestimmt. Weiterhin tritt eine Ungenauigkeit der A/D-Wandler von 2% und ein Registrierfehler wegen der endlichen Schrittweite der digitalisierten Meßwerte von 0,8% des vollen Bereichs auf. Die beiden letzten Fehler dominieren nach Leipertz /75/

bei großen Streuintensitäten.

Da bei den hier diskutierten Bedingungen immer mit der größten Empfindlichkeit von 50 mV für den vollen Bereich gearbeitet wurde, betrug der Registrierfehler 0,4 mV. Insgesamt ergibt dies einen Fehler von

$$\text{Gl. (VI.12)} \quad \Delta U_i = N_{p,0}^{-1/2} \cdot U_i + 0,4 \text{ mV} + 0,02 \cdot U_i = 7,92 \text{ mV}$$

Bei der normierten Laserleistung ist der Meßfehler in der Diodenspannung infolge der großen Intensität von der Poissonstatistik relativ unabhängig:

$$\text{Gl. (VI.13)} \quad \Delta U_L = 0,008 \cdot U_L + 0,02 U_L = 0,028 U_L$$

Damit ist der Gesamtfehler der normierten Ramanintensität bei einem Einzelpuls:

$$\frac{\Delta \bar{I}_{\text{norm}}}{\bar{I}_{\text{norm}}} \approx 65\% \quad (\text{mit } \bar{I}_{\text{norm}} = 10,5)$$

Während der Messung wurden im allgemeinen $n = 60$ Einzelpulse aufakkumuliert, so daß man als Standardabweichung des Mittelwerts erhält:

$$\text{Gl. (VI.14)} \quad \frac{\Delta \bar{I}_{\text{norm}}}{\bar{I}_{\text{norm}}} = \sqrt{\frac{1}{n-1}} \cdot \frac{\Delta I_{\text{norm}}}{I_{\text{norm}}} = 8,4\%$$

Zur Temperaturbestimmung nach Gleichung (II.25)

$$\text{Gl. (VI.15)} \quad \frac{U_2}{U_1} = \frac{K_2}{K_1} \cdot g(T) = K \cdot g(T) \Leftrightarrow \frac{I_2}{I_1} = \frac{U_2/K_2}{U_1/K_1} = g(T)$$

werden die normierten Intensitäten I_{norm} zwar nicht benötigt. Jedoch ergibt sich für die Intensitäten I_1' und I_2' , die mit den Kalibrierungskonstanten K_1 und K_2 normiert wurden, der gleiche Fehler, da die Fehler der Kalibrierungskonstanten wie der Fehler bei U_L nur von den Registrierfehlern der Transientenrecorder abhängig sind.

$$\Delta I_i / I_i = \Delta I_{\text{norm}} / I_{\text{norm}}$$

Nähert man die Funktion $g(T)$ durch eine Gerade an, so erhält man eine lineare Bestimmungsgleichung der Form

$$\text{Gl. (VI.16)} \quad T = a + b \cdot \frac{I_2}{I_1}$$

Für die Meßgenauigkeit gilt dann:

$$\text{Gl. (VI.17)} \quad \Delta T = b \cdot \left[\left(\frac{\Delta I_2}{I_1} \right)^2 + \left(\frac{\Delta I_1}{I_1} \right)^2 \cdot \left(\frac{I_2}{I_1} \right)^2 \right]^{1/2}$$

Für den Einzelpuls ergibt dies einen Temperaturfehler von

$$\Delta T = \pm 1312 \text{ K} \quad \text{bei } \bar{T} = 1800 \text{ K und } c_{O_2} = 2,24\% \\ \text{oder } \Delta T / \bar{T} = \pm 73\%$$

Berücksichtigt man den nichtlinearen Verlauf der Funktion $g(T)$, so wird der Fehler sicherlich noch größer werden. Das bedeutet, daß häufig in einem der beiden Registrierzweige kein Signal detektiert wird, was zu den unsinnigen Temperaturen $T = 0 \text{ K}$ und $T = \infty$ führt. Da außerdem bei zusätzlichem Falschlicht auch die mittleren Einzelpulse nicht identifiziert werden können, ist unter den vorgegebenen Meßbedingungen die Temperaturbestimmung anhand der Einzelpulse bei dem Sauerstoffmolekül unmöglich.

Erfolgt die Messung am Stickstoff, so erhält man wegen der höheren Konzentration von 76% N_2 einen Fehler von 11% für den Einzelpuls. Dieser Wert läßt dann eine Einzelpulsauswertung zu, die auch schon häufiger experimentell durchgeführt wurde. Einen ähnlichen Fehler bei N_2 -Messungen von 9% - 14% hat Eckbreth für einen vergleichbaren Aufbau berechnet /114/.

Im vorliegenden Fall ist aber eine vorgezogene Mittelung der Sauerstoffintensitäten notwendig und führt zu einem statistischen Fehler von

$$\overline{\Delta T} / \bar{T} = \pm 9,4\% \\ \text{oder } \overline{\Delta T} = \pm 169 \text{ K} \quad \text{bei } \bar{T} = 1800 \text{ K}$$

bei einer Mittelung über 60 Pulse.

Dieser Wert ist vergleichbar mit der beobachteten Streuung von $\Delta T = 150 \text{ K}$ in den Hochtemperaturbereichen der untersuchten Flamme.

Die Konzentrationsauswertung aus den normierten Intensitäten erfolgt nach Gleichung (II.31)

$$\text{Gl. (VI.18)} \quad c_M = \frac{I_{\text{norm}}}{K_i \cdot g_i(T)}$$

Paßt man an den Korrekturfaktor $g_i(T)$ wieder eine Gerade

$$\text{Gl. (VI.19)} \quad g_i(T) = a_i + b_i T$$

an, so setzen sich die Einzelfehler nach

$$\text{Gl. (VI.20.a)} \quad c_M = I_{\text{norm}} / [K_i \cdot (a + bT)]$$

und

$$\text{Gl. (VI.20.b)} \quad \Delta c_M = \left[\left(\frac{\Delta I_{\text{norm}}}{I_{\text{norm}}} \cdot c_M \right)^2 + \left(\frac{\Delta K_i}{K_i} \cdot c_M \right)^2 + \left(\frac{b \cdot \Delta T}{a + bT} \cdot c_M \right)^2 \right]^{1/2}$$

fort.

Für den Filter bei I_{p1} erhält man dann die Standardabweichung des Mittelwerts zu

$$\overline{\Delta c_{O_2} / c_{O_2}} = \pm 23,7\%$$

und für den Filter I_{p2} :

$$\overline{\Delta c_{O_2} / c_{O_2}} = \pm 12,9\%$$

Der geringere Fehler des zweiten Filters ist auf eine bedeutend geringere Temperaturabhängigkeit des Korrekturfaktors $g_2(T)$ zurückzuführen.

VI.3.2. Systematische Fehler

Neben dem in Kapitel VI.1. beschriebenen Geometrieinfluß auf die Meßgenauigkeit, der durch die endliche Raumauflösung der Ramansonde verursacht wurde, müssen noch eine Reihe anderer systematischer Fehler bei der linearen Ramanstreuung in Betracht gezogen werden.

Prinzipielle Einflüsse können durch Brechungsindexgradienten und Gasabsorptionen in der Flamme auftreten. Solche Brechzahlgradienten sind von Stursberg /54/ zwar für den Durchtritt eines parallelen Strahlengangs durch eine Flamme in geringem Maße festgestellt worden, jedoch sind nach seinen Untersuchungen nur geringe Auswirkungen durch die dadurch hervorgerufene Dejustierung des Anregungs- und Registrierstrahlengangs zu erwarten. Eine Absorption in den Flammengasen ist sowohl für den Laserstrahl als auch für das Streulicht denkbar. Da die meisten Gase im Wellenlängenbereich des Laserstrahls transparent sind, ist die Abschwächung des Strahls ebenso wie die Aufheizung der Gase im Untersuchungsvolumen vernachlässigbar. Eine Absorption des Streulichts konnte bis heute ebenfalls meßtechnisch nicht erfaßt werden. Das Medium im Untersuchungsvolumen kann bei den geringen Wirkungsquerschnitten als optisch dünn betrachtet werden.

Da die Untersuchungen bei einem Druck von 1 bar stattfanden, ist wegen der geringen Teilchendichten und relativ kleinen Lauflängen des Laserstrahls nach einer Abschätzung in /21/ die Streuintensität der stimulierten Ramanstreuung nur gering. Eine nennenswerte stimulierte Ramanstreuung ist bei den eingestellten Leistungsdichten des Laserstrahls im Untersuchungsvolumen, die ja durch die Gaszusammenbrüche begrenzt waren, daher nicht zu erwarten.

Demgegenüber können die Falschlicheinflüsse, die die verschiedensten Ursachen haben, nicht vernachlässigt werden. Insbesondere die laserinduzierten Atom- und Molekül- sowie Partikelfluoreszenzen können bei der spontanen Ramanstreuung problematisch werden.

Die laserinduzierte Fluoreszenz ist wie die Ramanstreuung ein unelastischer Streuprozess, wobei die Streuphotonen mit 10^{-10} - 10^{-5} s gegenüber der Ramanstreuung verzögert emittiert werden, und sie damit oftmals bei zeitlich hochaufgelösten Pulsmessungen im zeitlichen Verlauf von der Ramanintensität unterschieden werden kann. Da die

Fluoreszenz generell in einem breiten Spektralbereich auf der langwelligen Seite der Anregungswellenlänge auftritt, können Interferenzen mit dem Stokes' schen Sauerstoffvibrationszweig auftreten. Starke Fluoreszenzquellen sind neben den gasförmigen Kohlenwasserstoffen auch CH , CH_2O , CN und NH_2 . Diese Stoffe sind in erheblichen Konzentrationen ebenso wie die andere Hauptursache, unverbrannte Makromoleküle, nur bei brennstoffreichen Flammenbedingungen und niedrigen Temperaturen anzutreffen.

Da im vorliegenden Fall bei Luftüberschuß gemessen wurde, sollten die Fluoreszenzen schwächer sein. Sie ist auch stark von der Anregungswellenlänge abhängig und nimmt mit steigender Wellenlänge ab, so daß die Absorption des roten Rubinlaserlichts relativ gering ist.

Unterhalb einer Laserwellenlänge von 500,0 nm treten die Fluoreszenzen aber z.B. von gasförmigen Kohlenwasserstoffen in ähnlicher Signalstärke auf wie die Ramanstreuung, oberhalb dieser Wellenlänge werden sie deutlich geringer. Ähnliches gilt für die Kohlenwasserstoffaerosole und Studien von Wright und Krishman /115/ zeigen ebenfalls, daß Partikelfluoreszenz (von Fluoriden, Oxiden, Sulfaten und Phosphaten) oberhalb von 450,0 nm Laserwellenlänge nur begrenzt auftreten.

Da die Fluoreszenzen vollständig unpolarisiert sind, hätten sie bei den Messungen mit der Falschlichtkorrekturmethode über die gekreuzten Polarisationsfilter korreliert mit dem Laserpuls festgestellt werden müssen. Ein solcher Effekt war aber nicht zu beobachten.

Mit dieser Methode konnte ebenfalls ein Einfluß von laserinduzierter Schwarzkörperstrahlung, die von der Aufheizung und Verdampfung von Rußteilchen im Fokus stammt, ausgeschlossen werden. Die mittels der Rayleighstreuung gemessene Autokorrelationsfunktion zeigt zudem, daß die Partikelbeladung in der vorliegenden Flamme gering war. Somit dürfte gleichfalls die laserunabhängige, thermische Partikelstrahlung, hervorgerufen durch die hohen Flammentemperaturen, vernachlässigbar sein. In partikelbeladenen, technischen Flammen werden diese beiden Störquellen aber die größten Probleme verursachen, da durch die Partikel nach /21/ und /116/ schnell Signal/Rauschverhältnisse kleiner als 1 erreicht werden. Dies verdeutlicht auch Tabelle VI.3. Dieser systematische Fehler muß jedoch in weiterführenden Arbeiten noch genauer untersucht werden.

Tab.VI.3: Nach Methode in /21/ und Gl.(VI.5) berechnete
 Signal/Rauschverhältnisse(SNR) bei zwei Flammzuständen
 ($c_{O_2} = 2,5\%$ bei $T = 1800K$ und $c_{O_2} = 4,0\%$ bei $T = 1300K$)
 für den benutzten Versuchsaufbau (Filtertransmission
 $\int_0^\infty Tr(\lambda) d\lambda = 0,52 \text{ nm}$, $\Omega = 0,0641 \text{ sr}$, $V = 0,2 \text{ mm}^3$, $E_L = 1,1 \text{ J}$).
 Die Rußbelastung wird mit 10^{-7} g/cm^3 angenommen (typisch
 für Kohlenwasserstoff-Diffusionsflammen).

Teilchendurchmesser $d/\mu\text{m}$	0,01	0,1	1,0	10,0
SNR bei $T = 1800 \text{ K}$ und $c_{O_2} = 2,5\%$	0,016	0,16	1,6	16
SNR bei $T = 1300 \text{ K}$ und $c_{O_2} = 4,0\%$	0,05	0,5	5,0	50

Wie Testmessungen zeigten, war die Unterdrückung der Falschlichtintensitäten von anderen Streuprozessen (Rayleigh- und Miestreuung) durch die verwendeten Kanten- und Interferenzfilter ausreichend.

Die spontanen Emissionen der Flamme (intensive Chemiluminiszenz in der Reaktionszone) konnte mit dem angewendeten Falschlichtkorrekturverfahren wegen ihrer zeitlichen Konstanz soweit berücksichtigt werden, daß sich daraus kein systematischer Fehler mehr ergab.

Weitere systematische Fehler werden in den anschließenden Unterkapiteln ausführlicher diskutiert.

VI.3.2.1. Einfluß der Filtercharakteristiken

Ungenauigkeiten in der Festlegung der Interferenzfiltercharakteristiken, die durch die Eichprozedur aus Kap.V.1. ermittelt wurden, führen über die Korrekturfaktoren $g(T)$ direkt zu systematischen Fehlern in den Temperatur- und Konzentrationswerten.

Eine Abweichung der Zentralwellenlängen der Filterkombination 776,88 nm/778,23 nm um 0,08 nm führt bei einer Vibrationstemperatur von $T = 1800$ K zu einer maximalen Abweichung um $\Delta T = 260$ K. Bei der Kombination 777,79 nm/778,23 nm werden statt einer Rotationstemperatur von 1800 K sogar nur 1350 K gemessen, was eine gleichzeitige Eichung dieser Filter sowohl bei Raum- als auch bei einer Flammentemperatur notwendig macht. Den größeren Einfluß auf die Meßgenauigkeit hatte dabei in beiden Fällen der Filter bei 778,23 nm.

Die Fehlerquellen bei der Festlegung der Zentralwellenlängen liegen in der Eichung, die nach Möglichkeit auf 0,02 nm genau vorgenommen wurde, und in einer Verkippung der Filter gegen die optische Achse. Die größten Auswirkungen haben aber Schwankungen in der Raumtemperatur. Nach Herstellerangaben tritt eine Änderung in der Zentralwellenlänge von 0,02 nm/K auf. Somit können die oben genannten Fehler schon bei Temperaturschwankungen von 4°C erreicht werden.

Diese Problematik in der Festlegung der Filtercharakteristik machte sich bei den ersten Meßreihen bemerkbar, als diese Störeinflüsse nicht genügend berücksichtigt wurden. Dies führte anfänglich zu großen Diskrepanzen in der Reproduzierbarkeit der Temperaturprofile. Fehler in der Profilform und der Halbwertsbreite der Bandpaßfunktionen waren vernachlässigbar, wie theoretische Untersuchungen ähnlich Kap.III.2. zeigten.

Vernachlässigt man die Temperaturabhängigkeit der Streuintensität bei der Berechnung der Konzentrationswerte, so ergibt sich für den Filter bei 778,23 nm eine Ungenauigkeit im Konzentrationswert von $\pm 65,4\%$ und für den Filter bei 776,88 nm von $\pm 10,2\%$. Da sich nach Kap.VI.3.1. Fehler in der Temperaturmessung bei dem zweiten Filter nicht so stark fortpflanzen, liefert dieser auch in jedem Fall die genaueren Meßwerte.

VI.3.2.2. Fehler durch die zeitliche Mittelung der Intensitäten

Die hohe Zeitauflösung der gepulsten Ramanstreuung durch eine Pulslänge von 20 ns erlaubt eine Beobachtung des unterschiedlichen Zeitverhaltens von Ramanstreuung und Fluoreszenzen sowie von metastabilen Niveaus. Die Zeitauflösung der verschiedenen Vergleichsmeßmethoden ist in Tab. VI.4. aufgeführt.

Tab. VI.4.

Zeitauflösung:	
Cw-Raman	$>>1\text{ s}$
Puls-Raman	$2\cdot 10^{-8}\text{ s}$ (Pulsdauer)
Thermoelement	$\sim 5\text{ s}$ (Zeitkonstante)
Absaugsonde	$\sim 30\text{--}60\text{ s}$ (Zeitkonstante)
Rayleigh	10^{-2} s (Realtime)
	$\geq 20\text{ KHz}$ (AKF)
	prinzipiell 20 MHz

Wie die Untersuchung der statistischen Fehler in Kap. VI.3.1. zeigte, läßt sich diese Zeitauflösung aber nicht ausnutzen, da die großen Ungenauigkeiten der Einzelpulse eine vorgezogene zeitliche Mittelung der Intensitäten notwendig machen. Der dadurch hervorgerufene systematische Fehler, der wie bei der räumlichen Integration durch den nichtlinearen Verlauf der Funktion $g(T)$ verursacht wird, läßt sich jedoch abschätzen, da die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der Temperatur aus den Rayleighmessungen bekannt ist.

Für die Reaktionszone wurde der maximale RMS-Wert mit $\tilde{T} = 135\text{ K}$ bei einer mittleren Temperatur von $\bar{T} = 461\text{ K}$ gemessen. Legt man den Fluktuationen eine Normalverteilung mit

$$\text{Gl. (VI.21)} \quad P(T) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-(T-\bar{T})^2/\bar{T}^2/2}$$

zugrunde, so ergibt sich nach einer numerischen Rechnung aus dem Verlauf der Funktion $g(T)$ ein systematischer Fehler von $\Delta T/T = +5,4\%$ für die Vibrationstemperatur und $\Delta T/T = -0,45\%$ für die Rotationstemperatur. Im Bereich der kohärenten Struktur liegen die Verhältnisse genau umgekehrt. Bei einem RMS-Wert von $\bar{T} = 314 \text{ K}$ und $\bar{T} = 1100 \text{ K}$ ergibt sich ein systematischer Fehler in der Vibrationstemperatur von $-0,9\%$ und in der Rotationstemperatur von $-4,2\%$. Die Fehler in den übrigen Flammenbereichen sind mit Sicherheit wegen der geringeren Fluktuation kleiner.

VI.3.2.3. Quereinflüsse von Ramanspektren anderer Moleküle

Wie sich bereits bei den breitbandigen Filtern zur temperaturunabhängigen Konzentrationsmessung in Kap.III.1. zeigte, können durch eine Reihe anderer Moleküle Interferenzen mit dem Stokes'schen O_2 -Q-Zweig auftreten. Die Gefahr von Interferenzen ist bei den schmalbandigen Interferenzfiltern mit einer Halbwertsbreite von $\lambda_{1/2} = 0,5 \text{ nm}$ erheblich geringer.

Unter den in der Literatur aufgeführten Ramanspektren kommt nur die ν_2 -Bande des Methans mit einer Ramanverschiebung von $\Delta\tilde{\nu}_R = 1534 \text{ cm}^{-1}$ in Frage. Dies entspricht bei der Anregung mit dem Rubinlaser einer Wellenlänge von $777,1 \text{ nm}$ und liegt damit im Bereich des Filters mit $\lambda_C = 776,88 \text{ nm}$. Damit wird innerhalb des Flammenkegels und zu Beginn der Reaktionszone von diesem Filter neben dem ersten angeregten Vibrationsübergang des Sauerstoffs auch die Streuintensität des Methans registriert. Dies führt zu einer Überhöhung des Intensitätsverhältnisses I_{p2}/I_{p1} und somit auch der berechneten Vibrationstemperatur. Da die anderen Filter nicht beeinträchtigt werden, wird die Bestimmung der Rotationstemperatur nicht gestört. Dies erklärt damit die bei den Messungen beobachteten Diskrepanzen zwischen diesen beiden Temperaturen im Bereich des Flammenkegels. Die

Konzentrationsbestimmung über den Filter bei I_{p1} sollte durch das Methan nicht beeinträchtigt werden. Da das Methan innerhalb der Reaktionszone sehr schnell in seine Bestandteile aufgebrochen wird, verschwinden diese Störeinflüsse nach der Reaktionsfront.

Mit dem Fortschreiten des Verbrennungsprozesses steigt aber die Kohlendioxidkonzentration an (s. Kap.V.3.2.). Die Dauerstrichramanmessungen zeigen, daß dann bei höheren Temperaturen Interferenzen zwischen den CO_2 - und O_2 -Spektren auftreten. Abb.48 zeigt diese beiden Spektren, die mit der Dauerstrichmeßtechnik aufgenommen wurden.

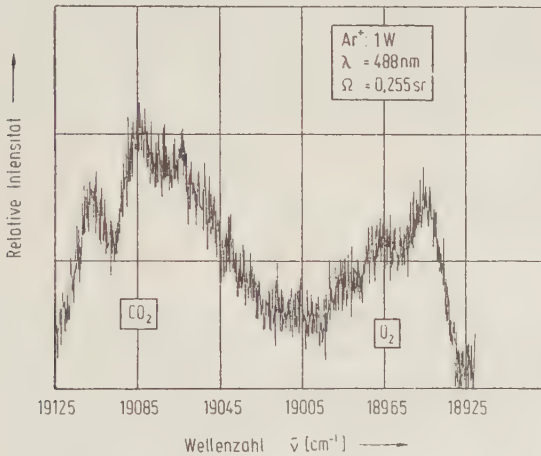


Abb.48: Überlappung von CO_2 - und O_2 -Vibrationszweigen, gemessen mit der Dauerstrichramanspektroskopie.

Man sieht, daß durch diese Überlagerung die Hotband-Intensitäten erhöht erscheinen und damit eine höhere Vibrationstemperatur vortäuschen. Diese Interferenzen stören z.T. das Konturfitverfahren so stark, daß sie ohne geeignete Korrekturmaßnahmen eine Temperaturbestimmung am Sauerstoff unmöglich machen. In kritischen Fällen wurden deshalb mit den Dauerstrichmessungen beide Spektren registriert. Das CO_2 -Spektrum wurde dann in den Bereich des O_2 -Zweigs extrapoliert und von der gemessenen Intensitätsverteilung subtrahiert.

Eine andere Methode bestand darin, das synthetische und gemessene Spektrum nur im Bereich der ersten beiden Übergänge des Sauerstoffvibrationszweigs $v(0+1)$ und $v(1+2)$ anzupassen. Nach Ref./34/ sollte dies keine Einbuße in der Temperaturgenauigkeit bedeuten. Dort wurde mit dieser Methode mit 1% Fehler die gleiche Genauigkeit erzielt wie bei einem Fit über dem gesamten Q-Zweig. Die so erhaltenen Dauerstrichergebnisse deckten sich gut mit den Temperaturwerten aus der Rayleighstreuung. Damit zeigt es sich, daß der Störeinfluß des CO_2 in den ersten beiden Vibrationsbändern vernachlässigt werden kann.

Da die drei bei den Pulsmessungen verwendeten Interferenzfilter in diesem Bereich liegen, sind nur kleine systematische Fehler zu erwarten. Sie sollten nur eine sehr geringe Erhöhung der Temperatur verursachen.

VI.3.2.4. Nichtgleichgewichte

Wie Meßergebnisse aus Kap.V. zeigen, kann man zwischen den Rotations- und Vibrationstemperaturen keine systematischen Unterschiede feststellen, die größer als die Standardabweichung der Meßwerte sind. Damit liegt auch kein Nichtgleichgewicht in der untersuchten Flamme vor, wie es nach Stursberg /54/ durch die Existenz metastabiler Niveaus hervorgerufen werden sollte. Im allgemeinen kann daher diese systematische Fehlerursache für die gepulste Ramanstreuung ausgeschlossen werden. Das Auftreten eines solchen Nichtgleichgewichtes kann daher höchstens mit den speziellen Eigenschaften des Meßobjekts (z.B. Überschallverbrennung, Verbrennung mit Verstärkung durch Lichtbögen) verknüpft sein und muß in diesen Sonderfällen einzeln untersucht werden. Die angewendete Methode der simultanen Bestimmung von Rotations- und Vibrationstemperatur kann für solche Untersuchungen eingesetzt werden.

Die Diskrepanzen, die Stursberg bei seinen Untersuchungen festgestellt hat, müssen daher andere Ursachen haben. Eine solche Ursache kann die ungenügende Berücksichtigung des Raumtemperatureinflusses auf die Filtercharakteristik nach

Kap.VI.3.2.1. oder eine nicht ausreichende Falschlichtkorrektur insbesondere im Stokes'schen Q-Zweig sein.

Erstaunlich ist zudem, daß bei der untersuchten Flamme überhaupt O_2 -Konzentrationen größer als bei dem adiabatischen Gleichgewicht vorhanden sind.

Bild 47 auf S.172 in /54/ zeigt eine deutliche Primär- und Sekundärflamme. Eine solche Struktur kann bei einer vorgemischten Flamme nur auftreten, wenn im Vormischgas Luftmangel herrscht. Im Bereich zwischen Innen- und Außenkegel sollten damit nur geringe O_2 -Konzentrationen vorliegen. Nach Bild 58 auf S.221 in /54/ werden dort jedoch Konzentrationen von ca. 21% und im Bereich der Reaktionszone von über 25% ermittelt. Diese unrealistischen Werte lassen auf eine erhebliche Fehlerquelle in seinen Messungen schließen. Da jedoch keine genaueren Informationen vorliegen, kann darüber keine Klarheit gewonnen werden.

Zusammenfassend kann damit festgestellt werden, daß die systematischen Fehler, abgesehen von der endlichen Raumauflösung der Meßsonde und von den Molekülinterferenzen (bei der Vibrationstemperaturbestimmung), keinen nennenswerten Einfluß auf die Meßgenauigkeit haben, wie auch die gute Übereinstimmung mit den Vergleichsmessungen zeigt. Dies gilt jedoch nur für die hier untersuchte Flamme mit ihrer geringen Partikelbeladung. Die Störeinflüsse durch höhere Partikelkonzentrationen müssen noch näher untersucht werden.

VI.4. Einfluß des stöchiometrischen Verhältnisses und Sensitivität der Sonde

Um eine Aussage über die Nutzungsmöglichkeit der Ramanstreuung als technische Meßmethode zur Kontrolle des Luftüberschusses in Verbrennungssystemen zu erhalten, wurde die Luftzahl λ der Flamme bei den Messungen variiert.

Als repräsentativer Meßpunkt hinter der Reaktionsfront wurden aus den vorliegenden axialen und radialen Profilen die Koordinaten $z = 2,67d$ und $x = 0d$ ausgewählt, da dort die Temperatur- und Konzentrationsgradienten am geringsten waren. Die Reynoldszahl wurde mit $Re = 730$ bei der Variation von λ konstant gehalten, um die Strömungsbedingungen und damit die Durchmischungsverhältnisse und die Lage der Reaktionszone so wenig wie möglich zu verändern. Eine gleichzeitige Änderung der Re-Zahl führte ansonsten sehr schnell zu einer Verfälschung der Resultate.

In Abb.49 sind die gemessenen Sauerstoffkonzentrationswerte in Abhängigkeit von der eingestellten Luftüberschußzahl λ eingezeichnet. λ wurde dabei aus den eingestellten Konzentrationen von Methan und Sauerstoff in der Gasmischanlage, die über die Volumenstrommeßgeräte bestimmt wurden, berechnet. Die durchgezogene Linie in der Abbildung kennzeichnet die Restsauerstoffkonzentration hinter der Reaktionsfront, die bei einer vollständigen Verbrennung für die entsprechende Luftzahl erwartet werden kann. Gleichzeitig wurden mit der Absaugsonde die O_2 -Konzentrationen gemessen. Sie stimmen sehr gut mit der theoretischen Kurve überein. Bei einem Vergleich der Meßwerte aus den Abb. 49 und 50 mit den Ergebnissen aus Kap. V muß die unterschiedliche Zumischung von Stickstoff zu dem Brenngasgemisch berücksichtigt werden. Gegenüber den Standardmeßbedingungen mit 11,1% N_2 -Zumischung betrug bei den hier behandelten Messungen die zusätzliche N_2 -Konzentration nur 9%.

Die Konzentrationswerte aus der gepulsten Ramanstreuung sind für beide benutzten Interferenzfilter getrennt eingezeichnet. Man erkennt deutlich, daß die Werte für den Filter mit $\lambda_c = 778,23 \text{ nm}$ erheblich mehr streuen. Dies liegt nach Kap. VI. 3.2.1 an der größeren Temperaturempfindlichkeit dieses Filters, die zur Folge hat, daß sich die Fehler in der Temperaturbestimmung, die bei kleinen

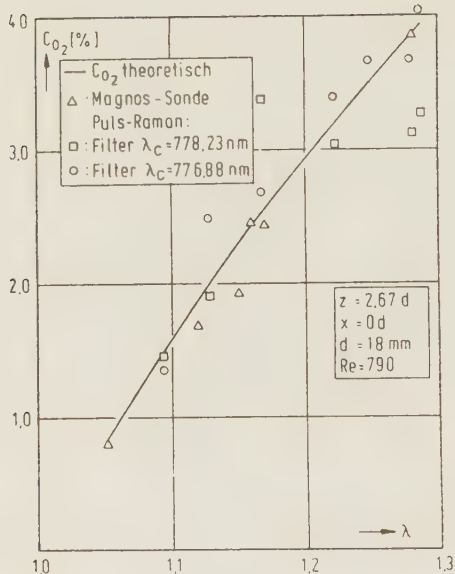


Abb.49: Mit verschiedenen Meßmethoden gemessener Restsauerstoffgehalt hinter der Reaktionszone in Abhängigkeit von der Luftzahl

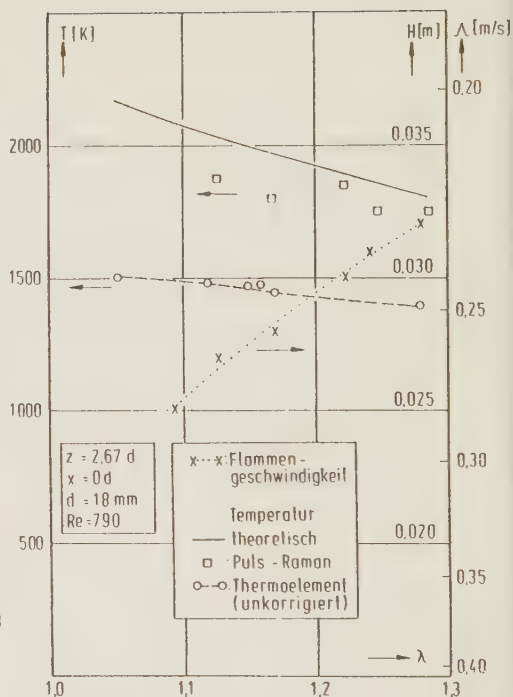


Abb.50: Mit verschiedenen Verfahren gemessene und theoretische Temperatur sowie Flammhöhe und -geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Luftzahl

Konzentrationswerten ganz erheblich werden können, stärker auswirken. Die Ungenauigkeit betrug im Mittel 20%.

Die Konzentrationschwankungen des Filters mit $\lambda_c = 768,8 \text{ nm}$ betrugen hingegen $\Delta c_{O_2} = 0,5\%$ für den Bereich $\bar{c}_{O_2} \leq 2,0\%$ und $\Delta c_{O_2} = 0,2\%$ für den Bereich $\bar{c}_{O_2} \geq 3,0\%$ ($\lambda = 1,2$). Dies entspricht im oberen Bereich einer Streuung von 6,6%. Die bessere Eignung dieses Filters für die Konzentrationsmessung war ja schon in Kap. VI.3.2.1 festgestellt worden.

Die kleinste nachgewiesene Konzentration betrug 1,3%.

Insgesamt kann also die prinzipielle Eignung der gepulsten Ramanstreuung zur Kontrolle des Luftüberschusses in Verbrennungsanlagen bei Vernachlässigung des Falschlichtuntergrundes als gesichert gelten. Eine Verbesserung der Meßgenauigkeit läßt sich sehr einfach durch die Verwendung eines Filters mit größerer Halbwertsbreite (z.B. 1,0 - 2,0 nm) erzielen, dessen Peakwellenlänge nach dem Verfahren in Kap. III optimiert wird. Eine Störung durch Molekülinterferenzen ist bei diesen mittleren Halbwertsbreiten nicht zu erwarten.

Eine Verbesserung in der Konzentrationsbestimmung ist auch durch eine genauere Temperaturmeßmethode zu erzielen. Für die kleinen Konzentrationen waren die Unsicherheiten bei der Temperaturbestimmung wegen der kleinen Streuintensitäten sehr groß. Deshalb ist das Sauerstoffmolekül für die Temperaturbestimmung nur schlecht geeignet.

Da die Stickstoffkonzentrationen bei der Verbrennung in Luft viel größer sind, erzielt man am N_2 erheblich genauere Temperaturen. Als günstigste Kombination für die Kontrolle des Luftüberschusses kann daher die Temperaturbestimmung am N_2 in Verbindung mit der Messung der O_2 - Konzentration an einem Filter mit mittlerer Halbwertsbreite im spektralen Bereich zwischen erster und zweiter Vibrationsbande angesehen werden.

Die Abhängigkeit der Temperatur vom stöchiometrischen Verhältnis ist in Abb.50 dargestellt. Die durchgezogene Linie zeigt wieder die theoretische Temperatur für die eingestellte Luftzahl. Da bei der Berechnung die Wärmeverluste durch Strahlung, Wärmeleitung und Konvektion nicht berücksichtigt wurden, liegt sie immer höher als die realen Werte. Die eingetragenen Vibrationswerte zeigen die gleiche Tendenz wie die theoretische Kurve und die Thermoelementmessung. Die Temperatur steigt mit abnehmendem λ von 1750 K für $\lambda = 1,286$ auf 1875 K für $\lambda = 1,13$.

Da die Lage der Reaktionsfront gemessen werden konnte, kann man die Flammengeschwindigkeit Λ aus der Höhe der Reaktionszone über der Brennermündung und dem Volumenstrom berechnen. Nach Günther /108/ errechnet sich die Flammenkontur aus

$$\text{Gl. (VI.22)} \quad \frac{dz}{dx} = \left\{ \frac{2u_m}{\Lambda} \cdot \left[1 - \left(\frac{x}{d/2} \right)^2 \right]^2 - 1 \right\}^{1/2}$$

u_m : mittlere Ausströmgeschwindigkeit an der Brennermündung

d : Durchmesser des Brennerrohres

Λ : Flammengeschwindigkeit

Durch Integration erhält man dann die Beziehung zwischen der Höhe der Reaktionsfront H und der Flammengeschwindigkeit Λ :

$$\text{Gl. (VI.23)} \quad H = \frac{4}{3} \cdot \frac{d}{2} \sqrt{\left(\frac{u_m}{\Lambda} \right)^2 - 1}$$

Die Lage der Reaktionszone und die Flammengeschwindigkeiten sind ebenfalls in Abb.50 dargestellt. Diese Ergebnisse bestätigen die Betrachtungen über die Stabilität der Vormischflamme, die in Kap.III.3 zur Auswahl der Flammenbedingungen geführt haben.

VII. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Mit der laserinduzierten linearen Ramanstreuung wurden lokal hochaufgelöste O_2 -Konzentrations- und Temperaturmessungen an vorgemischten Kohlenwasserstoffflammen durchgeführt. Für diese Untersuchungen wurde ein möglichst einfacher Versuchsaufbau entwickelt und erprobt, der mit wenigen Modifikationen universell einsetzbar ist.

Die prinzipielle Möglichkeit der Temperaturbestimmung am Sauerstoffmolekül und damit der Sauerstoffkonzentrationsbestimmung in Flammen mit der linearen, gepulsten Ramanstreuung konnte in diesen Untersuchungen nachgewiesen werden. Diese Aussage beruht auf folgenden Feststellungen:

- Früher vermutete Nichtgleichgewichte in den Molekülbesetzungen bzw. zwischen Vibrations- und Rotationstemperatur konnten im Bereich der Reaktionsfront über die gepulste Ramanstreuung nicht gemessen und damit auch nicht bestätigt werden. Das eventuelle Auftreten solcher Nichtgleichgewichte sollte sich deshalb auf spezielle Meßbedingungen in den Untersuchungsobjekten (z.B. bei Überschallverbrennung) beschränken. Zur Überprüfung wurde eine Meßtechnik entwickelt, die die simultane Bestimmung von Vibrations- und Rotationstemperatur anhand des Stokes-Vibrations-Q-Zweiges ermöglicht. Zum erstenmal wurde damit die Temperaturbestimmung mit einem gepulsten Laser an nur einem Q-Zweig vorgenommen. Der Einsatz dieser Meßmethode ist über die in dieser Arbeit beschriebene Anwendung hinaus für Untersuchungen in Gasentladungen, Überschallströmungen und Molekularstrahlen interessant. Bei den theoretischen Untersuchungen wurde eine Unterscheidung zwischen Vibrations- und Rotationstemperatur getroffen. Die Genauigkeit der Berechnungen konnte durch die Einbeziehung der Glieder höherer Ordnung bei den Termwerten und die Mitberücksichtigung der Anisotropiestreuung sowie der O- und S-Zweige bei den Linienintensitäten gesteigert werden.

- Die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der hier untersuchten Meßtechnik wurde durch eine Reihe von Vergleichsmessungen mit konventionellen und neuentwickelten Meßmethoden (Thermoelement, Absaugsonde,

Dauerstrichramanstreuung, Rayleighsonde) überprüft. Ein Vergleich zwischen diesen verschiedenen Methoden zeigte eine gute Übereinstimmung der Resultate.

- Durch die Meßmethode bedingte systematische Fehler haben für die untersuchte Flamme mit ihrer geringen Partikelbeladung nur einen geringen Einfluß auf die Meßgenauigkeit oder lassen sich kompensieren, wenn man von den Fehlern infolge der endlichen Raumauflösung der Sonde und von Quereinflüssen anderer Moleküle (z.B. durch Methan in der Vormischzone bei der Messung der Vibrationstemperatur) absieht. Die Störeinflüsse bei größeren Partikelkonzentrationen müssen noch in weiterführenden Arbeiten eingehend experimentell untersucht werden.

- Die Reproduzierbarkeit bei der Konzentrationsmessung ist zufriedenstellend. Die kleinste nachgewiesene Sauerstoffkonzentration betrug 1,3 %. Sie läßt sich durch Verlängerung der Meßzeit noch verbessern. Die theoretische Nachweisgrenze für den vorhandenen Versuchsaufbau betrug 0,8 % unter Flammenbedingungen bei einer maximalen Raumauflösung von 0,2 mm .

Die theoretischen Berechnungen zeigten, daß eine temperaturunabhängige Sauerstoff-Konzentrationsmessung mit einem breitbandigen Interferenzfilter möglich ist. Jedoch wird die Anwendung in Kohlenwasserstoffflammen wegen der großen Quereinflüsse anderer Flammengase, insbesondere des CO_2 , stark eingeschränkt. Hingegen erscheint der Einsatz bei anderen Brennstoffen, z.B. Wasserstoff, aussichtsreich und hat eine Reihe von meßtechnischen Vorteilen. So können mit einem solchen Interferenzfilter das zeitliche Verhalten von Konzentrationsfluktuationen und die signifikanten statistischen Größen ermittelt werden.

Als unbefriedigend für eine breitere routinemäßige Anwendung erwies sich die Genauigkeit bei der Temperaturbestimmung am Sauerstoffmolekül, auch wenn die Genauigkeit noch zu einer Untersuchung von Nichtgleichgewichten ausreichte. Dies ist auf die geringe Konzentration von Sauerstoff hinter der Reaktionsfront bei mäßigen Luftüberschußzahlen zurückzuführen, die infolge der geringen Streuintensitäten einen relativ großen statistischen Fehler hervorruft.

Empfehlenswert ist es daher, die für die O_2 -Konzentrationsbestimmung

notwendige Temperaturinformation über andere Moleküle präziser zu gewinnen. So erzielt man mit der hier angewandten gepulsten Ramanstreuung am Stickstoffmolekül wesentlich genauere Ergebnisse, da Stickstoff in erheblich höheren Konzentrationen in Flammen vorkommt. Dadurch sind auch Temperaturentscheidungen bei Einzelpulsen, die statistische Informationen über die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der Temperatur liefern, möglich, und das Signal/Rauschverhältnis in verschmutzten Flammen mit hoher Falschlichtbelastung wird vergrößert.

Mit diesen Temperaturwerten kann dann mit dem in Kap.II.3.beschriebenen Verfahren die Sauerstoffkonzentration bestimmt werden. Es zeigte sich, daß dafür ein schmalbandiges Filter mit einer Peakwellenlänge bei 776,8 nm besser als ein Filter bei 778,2 nm geeignet ist, da es eine geringere Temperaturabhängigkeit aufweist und unempfindlicher gegenüber einer Veränderung der Peakwellenlänge ist. Trotzdem muß besonders auf eine genaue Festlegung der Peakwellenlänge des Interferenzfilters geachtet werden, und evtl. Schwankungen der Umgebungstemperatur müssen korrigiert werden, um eine gute Meßgenauigkeit zu erzielen.

Bessere Resultate erreicht man jedoch mit einem Interferenzfilter mittlerer Halbwertsbreite (1,0 - 2,0 nm), bei dem ein Kompromiß zwischen Meßgenauigkeit und systematischem Fehler durch den Störeinfluß des Kohlendioxidstreuungsspektrums geschlossen wird.

Für Untersuchungen von Laborflammen liegt damit bereits eine zuverlässige und störungsfreie Meßmethode zur Konzentrationsmessung mit hoher zeitlicher und räumlicher Auflösung vor. Im jetzigen Stadium wird der Einsatz der linearen, gepulsten Ramanspektroskopie u.a. noch von dem Falschlichtuntergrund, der durch Partikel (Ruß, Staub) in der Flamme verursacht wird, eingeschränkt, so daß die Detektierung des Streusignals in technischen Flammen mit ihrer hohen Partikelbelastung noch problematisch ist.

Möglichkeiten zur Unterdrückung des Falschlichts und zur Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses sind schon in dem jetzigen Meßaufbau vorgesehen und können hauptsächlich durch zwei technische Maßnahmen erfolgen:

Erstens ist die gleichzeitige Signalaufnahme über zwei unterschiedlich orientierte Polarisationsfilter je Registrierzweig möglich, wobei die verschiedenen Depolarisationsverhältnisse von

Streustrahlung und Falschlicht zur Korrektur benutzt werden. Dies wurde in Kap. V.2 ausführlich beschrieben.

Zweitens ist eine kurzzeitige "Reinigung" des Streuvolumens von störenden Partikeln möglich, indem die Partikel durch einen Laserpuls mit genügender Leistung verdampft bzw. aus dem Untersuchungsvolumen herausbeschleunigt werden. Unmittelbar darauffolgende Laserpulse finden dann ein relativ partikelarmes Streuvolumen vor, wodurch das Signal/Rauschverhältnis erheblich verbessert werden kann.

Ein solcher Doppelpulsbetrieb bzw. eine freilaufende Betriebsart ohne Q-Switching, bei der eine ganze Anzahl schwächerer Pulse ausgelöst wird, ist mit dem für diese Untersuchungen verwendeten Rubinlaser möglich.

Unter den zahlreichen , weiteren Verbesserungsmaßnahmen -u.a. die Verwendung anderer Lasersysteme mit höherer Pulsfolgefrequenz (Nd-YAG-,Metalldampf- und Exzimerlaser)oder angepaßtem Zeitverlauf des Pulses (Farbstofflaser)- ist besonders die Verkleinerung der Anregungswellenlänge (z.B. durch Frequenzverdoppelung beim Nd-YAG- oder Rubinlaser)hervorzuheben, da die Streuintensität proportional zur vierten Potenz der Anregungsfrequenz ist. Dies führt zu eine erheblichen Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses.

Diese vielversprechenden Maßnahmen werden die Nutzungsmöglichkeiten der gepulsten, spontanen Ramanstreuung in Richtung auf einen Einsatz in technischen Flammen erweitern.

Das Entwicklungspotential der spontanen Ramanstreuung und die in Kap. I.2. geschilderten Vorteile gegenüber den nichtlinearen Ramanstreuprozessen werden dieser Meßtechnik trotz ihrer sehr geringen Streuintensitäten auch in der Zukunft ein weites Anwendungsgebiet sichern, wobei die lineare und nichtlineare Ramanstreuung eher als komplementäre und nicht als alternative Meßmethoden betrachtet werden müssen.

IIX. LITERATURVERZEICHNIS

1. S.C. Johnston, R.M. Green; Engine hydrocarbon concentration measurements: A comparison between a sampling probe and Raman spectroscopy, SAE-Paper 820499 (1982)
2. G. Schulz, H.J. Gutjahr; Linienumkehr und Anregungstemperaturen in Niederdruckflammen, Z. angew. Phys. 25 (1968) 269-276.
3. K.C. Lück, W. Thielen; Measurements of temperatures and OH-concentrations in a lean methane-air flame using high resolution laser absorption spectroscopy, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 20 (1978) 71-79.
4. W. Merzkirch; Flow Visualization, Academic Press, New York 1974.
5. D. Stirnberg; Interferometrische Konzentrations- und Temperaturmessung in einer laminaren Diffusionsflamme, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1982.
6. M.B. Long, B.T. Chu, R.K. Chang; Instantaneous two-dimensional gas concentration measurement by light scattering, AIAA J. 19 (1981) 1151-1157.
7. A.C. Eckbreth, P.A. Bonczyk, J.F. Verdieck; Appl. Spectrosc. Rev. 13 (1978) 15
8. J.H. Bechtel, A.R. Chraplyvy; Laser diagnostics of flames, combustion products and sprays, Proc. IEEE 70 (1982) 658-677.
9. G. Kychakoff, R.D. Howe, R.K. Hanson; Quantitative flow visualization technique for measurements in combustion gases, Appl. Opt. 23 (1984) 704.
10. R.J. Hall, A.C. Eckbreth; Coherent anti - Stokes Raman

spectroscopy(CARS): application to combustion diagnostics, in Laser Applications Vol.V, (R.K. Erf,Hrsg.),Academic Press, New York 1983.

11. L.A. Rahn, P.L.Mattern, R.L. Farrow; A comparison of coherent and spontaneous Raman combustion diagnostics, Proc. 18th Symp.(Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1981, S.1533-1542 und SAND 80-8616(1980).

12. S. Druet, J.P.E. Taran; Coherent anti-Stokes Raman Spectroscopy, in Chemical and Biological Applications of Lasers, (C.B. Moore, Hrsg.), Academic Press, New York 1979.

13. M.D. Levenson; Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy, Academic Press, New York 1982.

14. W. Kiefer, D.A. Long (Hrsg.); Non-linear Raman Spectroscopy and its Chemical Applications, (Nato Adv. Study Inst. Series C, Vol.93), D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht 1982.

15. H.W. Schrötter; Raman and Infrared Spectroscopic techniques for remote analysis of the atmosphere, in Advances in Infrared and Raman Spectroscopy Vol.8., (R.J. Clark und R.E. Hesters,Hrsg.), Heyden, London 1981.

16. J.A. Cooney; Uses of Raman scattering for remote sensing of atmospheric properties of metereological significance, Opt. Eng. 22 (1983) 292-301.

17. R.Goulard; Laser Raman scattering applications, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 14 (1974) 969-974

18. M. Lapp, C.M. Penney (Hrsg.); Laser Raman Gas Diagnostics, Plenum Press, New York 1974.

19. A. Weber (Hrsg.); Raman Spectroscopy of Gases and Liquids, Springer-Verlag, Berlin 1979

20. J.F. Schooley (Hrsg.); Temperature: Its Measurements and Control in Science and Industry Vol.V, American Inst. Physics, New York 1982.
21. A. Leipertz; Temperaturbestimmung in Gasen mittels linearer und nichtlinearer Raman-Prozesse, Habilitationsschrift, Ruhr-Universität Bochum 1984
22. D.R. Crosley (Hrsg.); Laser Probes for Combustion Chemistry, (ACS Symp. Series No. 134), Am. Chem. Soc., Washington 1980, S.207-230.
23. A.C. Eckbreth, P.A. Bonczyk, J.F.Verdieck; Combustion diagnostics by laser Raman and fluorescence techniques, Prog. Energy, Comb. Sci. 5 (1979) 253-322.
24. A. Leipertz; Laserinduzierte Methoden zur berührungslosen lokalen Bestimmung von Dichte, Konzentration und Temperatur in Gasen, Techn. Messen tm 50 (1983) 21-25 und 55-60
25. R. Goulard (Hrsg.); Combustion Measurements: Modern Techniques and Instrumentation, Hemisphere Press, New York 1976.
26. B.T. Zinn (Hrsg.); Experimental Diagnostics in Gas Phase Combustion Systems (Vol.53, Progr. in Astronautics and Aeronautics), AIAA, New York 1977.
27. M. Lapp, C.M. Penney; Raman measurements in flames, in Advances in Infrared and Raman Spectroscopy Vol.3, (R.J. Clark, R.E. Hesters, Hrsg.), Heyden, London 1981.
28. R.Goulard, A.M. Mellor, R.W. Bilger; Combustion measurements on airbreathing propulsion engines. Survey and research needs, Combust. Sci. Techn. 14 (1976) 195-219.
29. M. Lapp, L.M. Goldman, C.M. Penney; Fundamental data for Raman scattering measurements of species concentrations and temperatures, AIAA-Paper 71-1084 (1971)

30. M. Lapp, L.M. Goldman, C.M. Penney; Raman scattering from flames, Science 175 (1972) 1112-1115.
31. R.D. Setchell, J.A. Miller; Raman scattering measurements of nitric oxide in ammonia/oxygen flames, Comb. Flame 33 (1978) 23-32.
32. M.C. Drake, G.M. Rosenblatt, Rotational Raman scattering from premixed and diffusion flames, Comb. Flame, 33(1978) 179-196.
33. M.A. Thomsen; Dissertation zur Raman-Temperaturbestimmung in Flammen, University of Bradford (GB) 1983.
34. S.M. Schoennung, R.E. Mitchell; Comparison of Raman and thermocouple temperature measurements in flames, Comb. Flame 35 (1979) 207-211 und SAND 77-8722 (1977).
35. R.E. Setchell; Time-averaged measurements in turbulent flames using Raman spectroscopy, AIAA-Paper 76-28(1976).
36. R.E. Setchell; Local turbulence properties in flames from time-averaged Raman-spectroscopy measurements, AIAA-Paper 79-0087(1979) und AIAA J. 18 (1980) 181-187.
37. A.J. Mulac, W.L. Flower, R.A. Hill, D.P. Aeschliman; Pulsed spontaneous Raman scattering techniques for luminous environments, Appl. Opt. 17 (1978) 2695-2699.
38. R.A. Hill, D.L. Hartley; Focused multiple-pass cell for Raman scattering, Appl.Opt. 13 (1974) 186-192.
39. H.-J. Daams, E.P.Hassel, Multipass cavity: collinear and selffocusing, Appl. Opt. 22 (1983) 2066-2067.
40. K.F.Knoche, H.-J. Daams, R. Bahnen, E. Hassel, Optische Meßverfahren zur Flammenuntersuchung, VDI-Berichte Nr.491 (1983) 215-222.

41. S. Lederman, A.Celentano, J. Glaser; Temperature, concentration and velocity in jets, flames and shock tubes, Phys. Fluids 22 (1979) 1065-1072.
42. S. Warshaw, M. Lapp, C.M. Penney, M.C. Drake; Temperature-velocity coorelation measurements for turbulent diffusion flames from vibrational Raman scattering data, in Ref. /22/ 239-246.
43. R.W. Dibble, R.W. Schefer; Simultaneous measurements of velocity and scalars in a turbulent nonpremixed flame by combined laser Doppler velocimetry and laser Raman scattering, in Proc. 4th Symp. on Turbulent Shear Flows, Karlsruhe 1983, S.10.13-10.18.
44. S. Lederman; Modern Diagnostics of Combustion, AIAA-Paper 76-26(1976).
45. S. Lederman, A. Celentano, J. Glaser; Flowfield diagnostics, AIAA J. 17 (1979) 1106-1110.
46. S.M. Harvey; Laser probes for coal-fired boilers, Canadian Section Combustion Institute, Spring Meeting 1979, S.6/1-6/3.
47. S.M. Harvey; Design study for laser Raman boiler temperature probe, Ontario Hydro Res. Div. Rep. 79-286-k(1979).
48. J.R. Smith, Time-resolved Raman spectroscopy in a stratified-charge engine, in Ref. /22/ 259-270.
49. P.P. Yaney, Combustion diagnostics using laser spontaneous Raman scattering, AFAPL-TR-79-2035,1979
50. J.H. Bechtel, R.J. Blint, C.J. Dasch, D.A. Weinberger, Atmospheric pressure premixed hydrocarbon-air flames: theory and experiment, Comb. Flame 42 (1981) 197-213.
51. M.C. Drake, M. Lapp, C.M. Penney, S. Warshaw; Probability density functions and correlations of temperature and molecular concentrations in turbulent diffusion flames, AIAA-Paper 81-0103 (1981).

52. I. Glatt, I. Smilawski, E. Bar-Ziv; The application of metal vapor lasers to Raman spectroscopy for gas and flame diagnostics, Proc. 7th Int. Conf. on Raman Spectroscopy (W. Murphy, Hrsg.), North-Holland Publ., Amsterdam 1980, 232-233.
53. P.C. Black, R.K. Chang; Laser Raman optical multichannel analyzer for transient gas concentration profile and temperature determination, AIAA J. 16 (1978) 295-296.
54. K. Stursberg; Möglichkeiten und Grenzen der Raman-Spektroskopie bei der lokalen Temperatur- und Konzentrationsbestimmung in Flammen, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1980 und DFVLR-RB-80-17(1980).
55. S. Lederman, Polytechnic Institute of New York, Farmingdale, persönliche Mitteilungen (1982).
56. M. Lapp; General Electric Research and Development Center, Schenectady, N.Y., persönliche Mitteilungen (1982).
57. R.E. Setchell; Analysis of flame emissions by laser Raman spectroscopy, Western States Section/The Combustion Inst. Spring Meeting, Pullman, 1974.
58. J.A. Shirley, R.J. Hall, A.C. Eckbreth, Investigation of the feasibility of CARS measurements in scramjet combustion, NASA Contractor Rep. 159280(1980).
59. R.E. Teets, J.H. Bechtel; Coherent anti-Stokes Raman spectra of oxygen atoms in flames, Opt. Lett. 6 (1981) 458-460.
60. G. Black, R.L. Sharpless, T.G. Slinger; Measurements of vibrationally excited molecules by Raman scattering. The yield of vibrationally excited nitrogen in the reaction $N + NO \rightarrow N_2 + O$, J. Chem. Phys. 58 (1973) 4792-4797.
61. J.J. Valentini, P. Esherick, A. Owyong; Use of a free expansion

jet in ultra-high-resolution inverse Raman spectroscopy, Chem.Phys. Lett. 75 (1980) 590-592

62. W.D. Williams, D.A. Wagner, H.M. Powell, L.L. Price, Laser-Raman flowfield diagnostics of two large hypersonic test facilities, AEDC-TR-79-88(1979).

63. G. Luijks, S. Stolte, J. Reuss; Molecular beams of CF_3Br probed by spontaneous Raman effect and excited with a CO_2 -laser, Chem. Phys. Lett. 94 (1983) 48-53.

64. J.W. Nibler, J.R. McDonald, A.B. Harvey; CARS measurements of vibrational temperatures in electric discharges, Opt. Comm. 18 (1976) 371-373.

65. M. Bacal, M. Pealat, J.P. Taran; Proc. 16th Int. Conf on Phenomena in Ionized Gases, Düsseldorf 1983 (in Druck).

66. W.M. Shaub, J.W. Nibler, A.B. Harvey; Direct determination of non-Boltzmann vibrational level populations in electric discharges by CARS, J. Chem. Phys. 67 (1977) 1883-1886.

67. J.A. Shirley, R.J. Hall; Vibrational excitation in H_2 and D_2 electric discharges, J. Chem. Phys. 67 (1977) 2419-2421.

68. M. Pealat, J.P. Taran, J. Taillet, M. Bacal, A.M. Bruncteau; Measurement of vibrational populations in low-pressure hydrogen plasma by CARS, J. Appl. Phys. 52 (1981) 2687-2691.

69. B. Chu; Laser Light Scattering, Academic Press, New York 1974.

70. R.N. De Witt, A.B. Harvey, W.M. Tolles; Theoretical development of third order susceptibility as related to coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS), NRL Memorandum Report 3260 (1976).

71 J.D. Jackson; Classical Electrodynamics, John-Wiley & Sons, New York 1962, 464-504 und 578-612.

72. A. Leipertz; Laser-Raman-Spektroskopie in der Wärme- und Strömungstechnik, Physik in unserer Zeit 12 (1981) 107.
73. G. Herzberg; Molecular Spectra and Molecular Structure: I. Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand, New York 1966, 82-89.
74. K.P. Huber, G. Herzberg; Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand, New York 1979, 490-498.
75. A. Leipertz; Aufbau und Leistungsfähigkeit einer zeitlich, lokal und räumlich hochauflösenden Puls laser-Raman-Sonde zum Konzentrationsnachweis gasförmiger Schadstoffe, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1979.
76. D.A. Long; Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, London 1977, 36-CRS13.
77. A. Leipertz, M. Fiebig; Giant pulse laser Raman probe for low gas concentration detection, Opt. Eng. 20 (1981) 599.
78. S.86 aus Ref. /73/.
79. Gerthsen, Kneser, Vogel; Physik, Springer-Verlag, Berlin 1974, 315
80. G.Placzek; Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt, in Handbuch der Radiologie - Band VI, Teil II, 205-374, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934.
81. S.123ff aus Ref /73/
82. A. Leipertz, J.Haumann, M. Fiebig; Time-resolved oxygen concentration and simultaneous vibrational and rotational temperature determination, in Raman Spectroscopy, (J. Lascombe, P.V. Huong, Hrsg.), Wiley Heyden, Chichester 1982.
83. A. Leipertz, J.Haumann; Time-resolved temperature measurements and thermal non-equilibrium conditions, Spectrochimica Acta 38b (1983) 199.

84. C. Asawaroengchai, C.M. Rosenblatt; Rotational Raman intensities and measured change with internuclear distance of the polarizability anisotropy of H_2 , D_2 , O_2 and CO, J. Chem. Phys. 72 (1980) 2664-2669.
85. T.C. James, W. Klempnerer; Line intensities in the Raman effect of diatomic molecules, J. Chem. Phys. 31 (1959) 130-134.
86. R.A. Hill; Effect of satellite Q-branches on temperatures computed from oxygen vibrational Raman intensities, J. Quant. Radiat. Transfer 21 ((1979) 221-226.
87. M.C. Drake, C. Asawaroengchai, D.C. Drapcho, K.D. Veirs, G.M. Rosenblatt; The use of rotational Raman scattering for measurement of gas temperature, in Ref. /20/, 621-629.
88. A. Leipertz; Berührungslose lokale Temperaturmessung in Gasen mittels der spontanen Laser-Raman-Spektroskopie, Wärme 87 (1981) 10-15.
89. J. Haumann, A. Leipertz, M. Fiebig; Raman oxygen measurements for combustion control, Spectrochimica Acta 38b (1983) 200.
90. A.D. Birch, D.R. Brown, M.G. Dodson, J.R. Thomas; The turbulent concentration field of a methane jet, J. Fluid. Mech. 88 (1978) 431-449.
91. J. Haumann; Programmdokumentation zur linearen Ramanstreuung, interner Bericht, Ruhr-Universität Bochum 1984.
92. S. Lederman; Prog. Energy Combust. Sci. 3 (1977) 1.
93. M.C. Drake, C. Asawaroengchai, G.M. Rosenblatt; Temperature from rotational and vibrational Raman scattering: Effects of vibrational-rotational interactions and other corrections, in Ref. /22/, 231.
94. M.B. Long; Yale-University, persönliche Mitteilungen, Bochum 1984.
95. Oriel, Optical Filters, Herstellerangaben, 1981.

96. W. Rosien; Voruntersuchungen zur Sauerstoffkonzentrationsbestimmung in Flammen mittels Puls-Laser-Ramanstreuung, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1982.
97. H. Finsterhölzl; Raman spectra of carbon dioxide and its isotopic variants in the firm resonance region: part III - analysis of rovibrational intensities for $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86 (1982), 797-804.
98. P. Wienecke, H. Finsterhölzl, H.W. Schrötter; Messung und Intensitätsanalysen von CO_2 Ramanspektren bei erhöhter Temperatur, Verhandl. DPG(VI) 18 (1983) 334.
99. R. Becker; Theorie der Wärme, Springer-Verlag, Berlin 1975, S.73.
100. Y.U. Stupochenko, S.A. Losev, A.I. Osipov, Relaxation in Shock Waves, Springer-Verlag, Berlin 1967.
101. S. 475 in Ref. /73/.
102. A. Leipertz, M. Fiebig; Using Raman intensity dependence on laser polarization for low gas concentration measurements with giant pulse lasers, Appl. Opt. 19 (1980) 2272
- 103 K. Stursberg; Intensität, Winkelabhängigkeit und Polarisationszustand der spontanen molekularen Streustrahlung, DLR-FB 77-20(1977).
104. A. Leipertz, M. Fiebig; Optical energy und spatial filter for high local resolution Raman spectroscopy with giant pulse lasers, Appl. Opt. 18 (1979) 357.
105. R.W. Dibble, R.E. Hollenbach; Nonintrusive temperature measurements in a turbulent diffusion flame, AIAA-Paper-80-1362(1980).
106. J. Haumann, A. Leipertz; Flame temperature measurements using Rayleigh Scattering photon correlation technique (Raspcot), Opt. Lett. 9 (1984)

107. H.G. Rörtgen; Experimentelle und numerische Berechnung einer laminaren rotationssymmetrischen Wasserstoff - Sauerstoff - Diffusionsflamme, Wärme und Stoffübertragung 10 (1977) 33-50.
108. R. Günther; Verbrennung und Feuerungen, Springer-Verlag, Berlin 1974, 60-98.
109. A. Ato, K. Hashuba, M. Hasatani, S. Sugiyama, J. Kumura; A correctional calculation method for thermocouple measurements of temperatures in flames, Comb. Flame 24 (1975) 35-41.
110. A. Leipertz, J. Haumann, G. Wu; Space resolved probing of gas concentration and temperature structures, Proc. IUTAM on Optical Methods in the Dynamics of Fluids and Solids, Prag, CSSR, Springer-Verlag, 1984.
111. I. Namer, R.W. Schefer, M. Chan; Interpretation of Rayleighscattering in a flame, Spring Meeting Western States Section/Comb. Institute, Irvine (CA), USA, 1980, Paper No. WSS 80-18.
112. R.L. Schwiesow; Optimum illumination geometry for laser Raman spectroscopy, J. Opt. Soc. Am. 59 (1969) 1285-1287.
113. G.L. Switzer, C.G. Meyers, W.B. Roh; Gas breakdown thresholds in flames induced by ruby laser, AIAA J. 16 (1978) 766-768.
114. A.C. Eckbreth; Laser Raman gas thermometry, AIAA-Paper 74-1144(1974).
115. M.L. Wright, K.S. Krishnan; Feasibility study of in-situ source monitoring of particulate composition by Raman and fluorescence scatter, EPA-R2-73-219(1973).
116. A.C. Eckbreth; Effects of Laser-modulated particulate incandescence on Raman scattering diagnostics, J. Appl. Phys. 48 (1977) 4473-4479.

IX. ANHANGA.IX.1. Molekülkonstanten zur Berechnung der Termwerte
und Linienintensitäten von Sauerstoff

$$\omega_e = 1580,193 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_{e x_e} = 11,981 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_{e y_e} = 0,04747 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_{e z_e} = -0,001273 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_e = 1,44563 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_e = 4,83962 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

$$H_e = -1,2187 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$$

$$\alpha_e = 0,01593 \text{ cm}^{-1}$$

$$\beta_e = 1,37276 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_e = 0,0000641 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_e = -2,85 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma/\alpha' = 1,673 \quad (\text{nach /54/})$$

$$g_i = 0 \quad \text{für gerade } J$$

$$g_i = 1 \quad \text{für ungerade } J$$

$$a = 7/45 \quad \text{für beide Polarisationskomponenten des Streulichts}$$

$$a = 4/45 \quad \text{für die Polarisationskomponente senkrecht zur Streuebene}$$

Die Molekülkonstanten sind der Literaturstelle /74/ entnommen.

A.IX.2. Spektrale Lage der Ramanlinien verschiedener Moleküle
im Bereich des Stokes'schen O_2 -Q-Zweiges

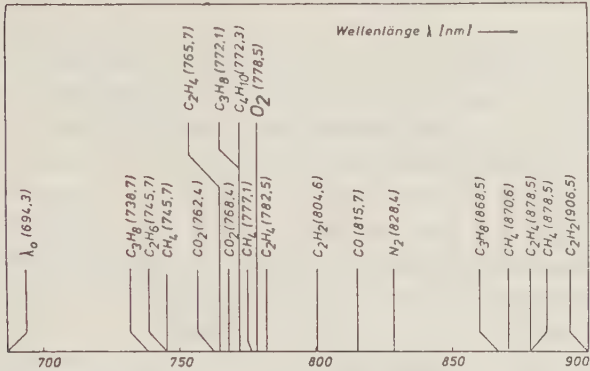


Abb.A.1: Spektrale Lage der Ramanlinien einiger Gase
bei Raumtemperatur aus /96/

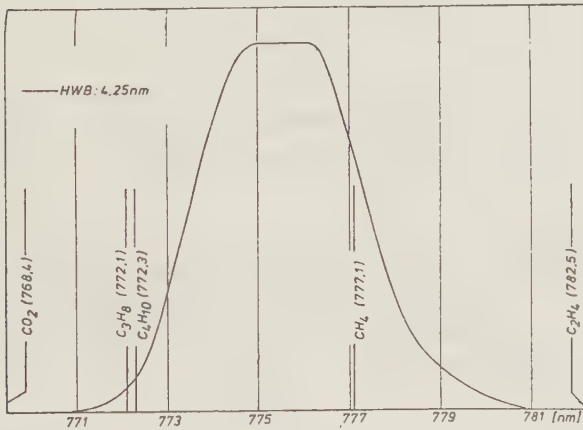


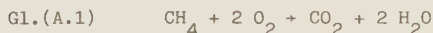
Abb.A.2: Transmissionsprofil des breitbandigen Interferenzfilters
zur temperaturunabhängigen O_2 -Konzentrationsbestimmung mit
den eingezeichneten Streulinien einiger Gase aus /96/

A.IX.3 Korrekturverfahren für die O_2 -Konzentrationsbestimmung mit der Absaugsonde

Die Ausscheidung des H_2O -Dampfes aus den feuchten Flammenabgasen in dem Kondensator der Absaugsonde macht eine Korrektur der gemessenen Konzentrationswerte des trockenen Abgases erforderlich, um die reale Sauerstoffkonzentration im Meßpunkt zu erhalten.

Dazu wurde ein einfaches Reaktions- und Durchmischungsmodell aufgestellt, bei dem angenommen wurde, daß die NO_x - und CO -Anteile im Abgas vernachlässigt werden können und daß in der Abgaszone äquimolare Diffusion vorliegt. Weiterhin wurden die Luftfeuchtigkeit und Nachreaktionen in der Sonde vernachlässigt.

Unter diesen Voraussetzungen kann man nach der Reaktionsgleichung für CH_4/O_2 davon ausgehen, daß genausoviele Wassermoleküle entstehen, wie O_2 -Moleküle zur Reaktion benötigt werden, so daß für die O_2 - und H_2O -Konzentrationen unmittelbar hinter der Reaktionszone gilt:



$$\text{Gl. (A.2)} \quad (c_{O_2} + c_{H_2O})_{NR} = c_{O_2} VR$$

$$\text{bzw.} \quad [O_2]_{NR} + [H_2O]_{NR} = [O_2]_{VR}$$

Zusätzlich kann die O_2 -Konzentration in der Abgaszone nach den getroffenen Annahmen als ein Maß für die Durchmischung der Flammengase mit der Umgebungsluft angesehen werden. Mit X als Parameter für die Durchmischung erhält man dann für die Konzentrationen an einer beliebigen Stelle in der Abgaszone:

$$\text{Gl. (A.3)} \quad X([O_2]_{NR} + [H_2O]_{NR} + [R]_{NR}) + (1 - X)([O_2]_L + [R]_L) = 1$$

$$\text{mit } [O_2]_{NR} + [H_2O]_{NR} + [R]_{NR} = 1 \quad \text{und} \quad [O_2]_L + [R]_L = 1$$

An diesem Meßpunkt in der Abgaszone ist dann die reale O_2 -Konzentration:

$$\text{Gl. (A.4)} \quad [\text{O}_2]_{\text{real}} = \frac{X[\text{O}_2]_{\text{NR}} + (1 - X)[\text{O}_2]_{\text{L}}}{1}$$

Da jedoch H_2O bis zur Messung vollständig ausgeschieden wird, ist die gemessene O_2 -Konzentration:

$$\text{Gl. (A.5)} \quad [\text{O}_2]_{\text{gem}} = \frac{X[\text{O}_2]_{\text{NR}} + (1 - X)[\text{O}_2]_{\text{L}}}{1 - X[\text{H}_2\text{O}]_{\text{NR}}}$$

Aus Gl.(A.4) und Gl.(A.5) folgt:

$$\text{Gl. (A.6)} \quad [\text{O}_2]_{\text{real}} = [\text{O}_2]_{\text{gem}} (1 - X[\text{H}_2\text{O}]_{\text{NR}}) = X[\text{O}_2]_{\text{NR}} + (1 - X)[\text{O}_2]_{\text{L}}$$

$$\Rightarrow \text{Gl. (A.7)} \quad [\text{O}_2]_{\text{gem}} - [\text{O}_2]_{\text{L}} = X[\text{O}_2]_{\text{NR}} + X[\text{H}_2\text{O}]_{\text{NR}}[\text{O}_2]_{\text{gem}} - X[\text{O}_2]_{\text{L}}$$

Für die Durchmischung gilt nach Gl.(A.7)

$$\text{Gl. (A.8)} \quad X = \frac{[\text{O}_2]_{\text{gem}} - [\text{O}_2]_{\text{L}}}{[\text{O}_2]_{\text{NR}} + [\text{H}_2\text{O}]_{\text{NR}}[\text{O}_2]_{\text{gem}} - [\text{O}_2]_{\text{L}}}$$

Setzt man Gl.(A.8) und Gl.(A.2) in Gl.(A.6) ein, so erhält man die Beziehung zwischen der gemessenen O_2 -Konzentration im trockenen Abgas und der realen Sauerstoffkonzentration des feuchten Abgases im Meßpunkt.

$$\begin{aligned} \text{Gl. (A.9)} \quad [\text{O}_2]_{\text{real}} &= [\text{O}_2]_{\text{gem}} \cdot (1 - \{[\text{O}_2]_{\text{VR}} - [\text{O}_2]_{\text{NR}}\} \\ &\quad \cdot \frac{[\text{O}_2]_{\text{gem}} - [\text{O}_2]_{\text{L}}}{[\text{O}_2]_{\text{NR}} + [\text{O}_2]_{\text{gem}} \cdot \{[\text{O}_2]_{\text{VR}} - [\text{O}_2]_{\text{NR}}\} - [\text{O}_2]_{\text{L}}}) \end{aligned}$$

Verwendete Symbole:

$[H_2O]$	Wasserkonzentration
$[O_2]$	Sauerstoffkonzentration
$[R]$	Konzentration der restlichen Moleküle (ohne O_2 und H_2O) im Gasgemisch

Indices:

VR	Vorreaktionszone
NR	unmittelbar hinter der Reaktionszone
L	Umgebungsluft
gem	gemessene Konzntration
real	reale Konzentration im Meßpunkt

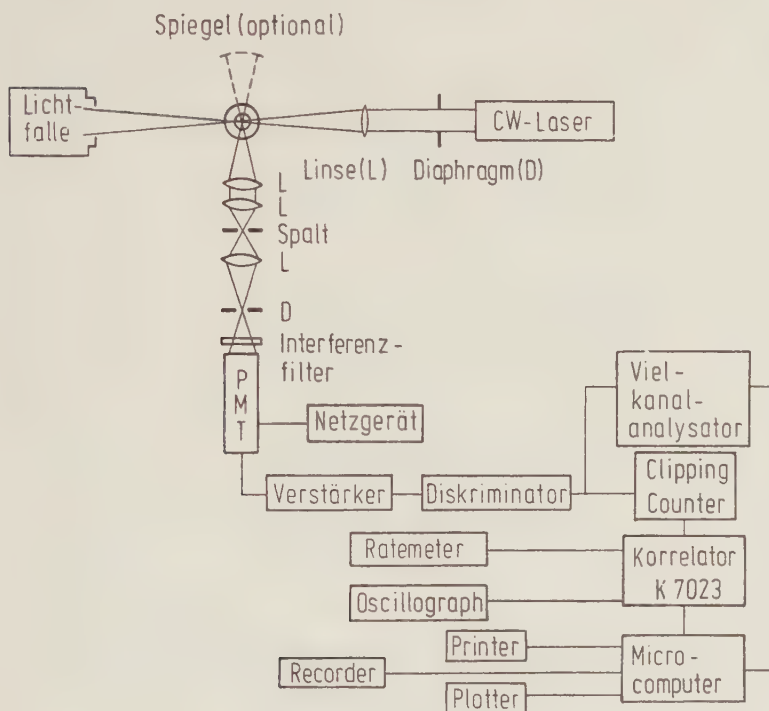
A.IX.4. Meßaufbau für die Rayleighstreuung

Abb.A.3: Typischer optischer Aufbau für die Rayleighstreuung. Als cw-Laser können ein Ar-Ionen-Laser oder ein 5 mW He-Ne-Laser verwendet werden.

Lebenslauf

Familienname: Haumann
Vorname: Jürgen
Geburtstag: 07.04.1954
Geburtsort: Oberhausen
Familienstand: verheiratet seit dem 10.10.1980
mit Carmen Haumann
Kinder: Kai, geboren am 23.09.1982
Alexander, geboren am 28.05.1984

Schulbildung

1960 - 1964 Volksschule in Oberhausen - Osterfeld
1964 - 1973 Novalis-Gymnasium in Oberhausen
Abschluß: Abitur 1973

Studium

1973 - 1980 Studiengang Physik Diplom an der
Ruhr-Universität Bochum
1975 Diplom-Vorprüfung in Physik
Juni 1980 Diplomprüfung in Physik

Berufliche Tätigkeit

Juli 1980 - Jan. 1981 wissenschaftlicher Angestellter am Institut
für Experimentalphysik V der Ruhr-Universität
Bochum (Prof. Dr. H.-J. Kunze)
seit 01.02.1981 wissenschaftlicher Angestellter am Institut
für Thermo- und Fluidodynamik der
Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für
Wärme- und Stoffübertragung
(Prof. Dr.-Ing. M. Fiebig)

